

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 678.073

<https://doi.org/10.31242/2618-9712-2025-30-2-326-336>



Оригинальная статья

Влияние механохимической активации диоксида церия на структуру и свойства политетрафторэтилена

А. П. Васильев[✉], А. А. Охлопкова, Т. С. Стручкова, А. Г. Алексеев

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

Аннотация

В условиях растущих требований к надежности и долговечности полимерных материалов, используемых в узлах трения и уплотнительных системах, актуальной задачей является разработка композитов с улучшенными триботехническими и механическими свойствами. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко применяется благодаря своим уникальным антифрикционным характеристикам, однако его низкая износостойкость ограничивает использование в экстремальных условиях. Модификация ПТФЭ наполнителями, такими как диоксид церия (CeO_2), позволяет улучшить его эксплуатационные свойства. Цель исследования: изучение влияния механохимической активации оксида церия на свойства и структуру ПТФЭ для улучшения механических и триботехнических характеристик. В работе использовались методы переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПТФЭ. Механохимическая активация CeO_2 проводилась в планетарной мельнице. Для анализа структуры и свойств применялись рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, а также механические и триботехнические испытания. Установлено, что введение 2 мас.% CeO_2 в ПТФЭ повышает степень кристалличности и энтальпию плавления ПКМ при использовании механоактивированного наполнителя. Триботехническими испытаниями установлено повышение износостойкости ПКМ с механоактивированным CeO_2 в 254 раза при сохранении коэффициента трения на уровне исходного полимера. Исследование поверхностей трения ПКМ методом ИК-спектроскопии выявило образование перфторкарбоксилатных солей в процессе изнашивания, что свидетельствует о протекании трибохимических процессов. Разработанные ПКМ на основе ПТФЭ с механоактивированным CeO_2 демонстрируют улучшенные механические и триботехнические свойства, что делает их перспективными материалами для применения в узлах трения и уплотнительных системах.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, диоксид церия, полимерный композиционный материал, механическая активация, триботехнические свойства, износостойкость

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (НИР № FSRG-2023-0026).

Для цитирования: Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г. Влияние механохимической активации диоксида церия на структуру и свойства политетрафторэтилена. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2025;30(2):326–336. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2025-30-2-326-336>

Original article

Effect of mechanochemical activation of cerium dioxide on the structure and properties of polytetrafluoroethylene

Andrey P. Vasilev[✉], Aitalina A. Okhlopkova, Tatyana S. Struchkova, Aleksey G. Alekseev

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

Abstract

As the demand for reliability and durability in polymer materials used in friction units and sealing systems continues to grow, it is essential to develop composites that exhibit enhanced tribological and mechanical properties. Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a popular choice due to its exceptional antifriction qualities; however, its limited wear resist-

ance restricts its application in extreme environments. To address this, we explored the modification of PTFE with cerium dioxide (CeO_2) fillers to enhance its performance. The objective of this study was to examine how the mechanochemical activation of cerium oxide influences the properties and structure of PTFE, ultimately aiming to improve its mechanical and tribological characteristics. We employed traditional processing methods for polymer composite materials (PCM) based on PTFE. The mechanochemical activation of CeO_2 was conducted using a planetary mill, and we utilized various analytical techniques, including X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry, and IR spectroscopy, alongside mechanical and tribological testing to evaluate the structure and properties of the composites. Our findings revealed that incorporating 2 wt.% of CeO_2 into PTFE significantly increases the degree of crystallinity and the enthalpy of melting of the PCM when using the mechanically activated filler. Notably, tribological tests indicated a remarkable 254-fold increase in wear resistance for the PCM with mechanically activated CeO_2 , while the friction coefficient remained consistent with that of the initial polymer. Additionally, IR spectroscopy analysis of the friction surfaces of the PCM indicated the formation of perfluorocarboxylate salts during wear, suggesting the occurrence of tribochemical processes. In conclusion, the developed PCM based on PTFE with mechanically activated CeO_2 demonstrates enhanced mechanical and tribotechnical properties, positioning them as promising materials for use in friction units and sealing systems.

Keywords: polytetrafluoroethylene, cerium dioxide, polymer composite material, mechanical activation, tribotechnical properties, wear resistance

Funding. This study was conducted within the project of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FSRG-2023-0026).

For citation: Vasilev A.P., Okhlopko A.A., Struchkova T.S., Alekseev A.G. Effect of mechanochemical activation of cerium dioxide on the structure and properties of polytetrafluoroethylene. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2025;30(2):326–336. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2025-30-2-326-336>

Введение

В условиях глобальных экологических и ресурсных вызовов, а также растущих требований к надежности и функциональности транспортных и технологических систем проблема снижения металлоемкости изделий машиностроения при сохранении их долговечности в различных условиях эксплуатации приобретает особую актуальность [1]. Одно из перспективных направлений в решении этой задачи – использование полимерных композиционных материалов (ПКМ). Эти материалы активно применяются для изготовления как крупно-, так и малогабаритных корпусных деталей, а также конструктивно сложных и ответственных узлов машин и механизмов. Их популярность в различных отраслях промышленности обусловлена возможностью создания изделий с заданными физико-механическими, теплофизическими, диэлектрическими и другими свойствами [2].

Особое внимание уделяется разработке материалов для узлов трения и уплотнительных систем, которые подвергаются значительным температурным и агрессивным воздействиям. Среди полимерных материалов политетрафторэтилен (ПТФЭ) выделяется благодаря своей высокой химической стойкости и широкому диапазону рабочих температур. ПТФЭ представляет собой высокомолекулярный полимер, широко используемый в промышленности благодаря уникальным свойствам, таким как термическая и хими-

ческая стойкость, антиадгезионность и низкий коэффициент трения [3, 4]. Однако ПТФЭ имеет и недостатки, в частности, низкие твердость и износостойкость. Для устранения этих негативных свойств ПТФЭ модифицируют путем введения твердых наполнителей, что позволяет расширить области его применения.

Наполненный твердыми наполнителями ПТФЭ находит применение в производстве уплотнительных изделий, подшипников скольжения, покрытий, втулок, медицинских имплантатов и других изделий, где требуется сочетание высокой химической стойкости и антифрикционных свойств [5]. В качестве наполнителей популярны оксид алюминия, углеродные волокна, стекловолокна, графит и т. п., что позволяет улучшить эксплуатационные свойства материала [6, 7]. Например, введение углеродных волокон существенно повышает износостойкость и механические характеристики ПТФЭ в зависимости от концентрации наполнителей [8]. Аналогичный эффект достигается при использовании оксида алюминия, что подтверждается многочисленными исследованиями [9]. Кроме того, в ряде работ [10–12] изучено влияние других оксидов металлов на свойства ПТФЭ, что демонстрирует перспективность данного подхода.

Диоксид церия (CeO_2) – химическое соединение, состоящее из редкоземельного металла церия и кислорода. Это тугоплавкий порошок бледно-желтовато-белого цвета с плотностью 7,13 г/см³

и температурой плавления около 2600 °С. CeO_2 обладает уникальными свойствами, такими как высокая термическая стабильность, химическая инертность, диэлектрическая проницаемость, способность поглощать ультрафиолетовое излучение, а также повышенная твердость [13, 14]. Благодаря этим свойствам диоксид церия широко применяется в качестве компонента полирующих смесей, абразивов, противокоррозионных покрытий, катализаторов, а также модификатора полимерных материалов [15]. Добавление CeO_2 в полимеры позволяет улучшить их механические свойства, устойчивость к высоким температурам, а также повысить стойкость к ультрафиолетовому излучению и окислению [16–18]. Кроме того, исследования [19–21] показали, что гидрофобная природа диоксида церия делает его перспективным компонентом для создания защитных покрытий, в том числе на основе ПТФЭ.

Несмотря на обширные исследования структуры и свойств диоксида циркония, а также его активное использование в качестве функциональной добавки в полимерах, влияние CeO_2 как наполнителя на свойства ПТФЭ изучено недостаточно. В данной работе исследовано влияние механохимической активации диоксида церия на его характеристики. Изучены механические и трибологические свойства ПТФЭ, модифицированного диоксидом церия. Проанализированы изменения структуры и термодинамических параметров ПКМ в зависимости от механохимической активации. Также проведен анализ поверхностей образцов до и после трения методом ИК-спектроскопии.

Цель работы – исследование влияния механохимической активации диоксида церия на свойства и структуру ПТФЭ.

Материалы и методы

В работе использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки ПН-90 производства АО «Гало-Полимер» (Россия). Порошок ПТФЭ имел средний размер частиц ~90 мкм и плотность 2,16 г/см³. В качестве наполнителя применяли порошок диоксида церия (CeO_2), соответствующий ГОСТ 23862.16-79, производства ООО «Комплексные модификаторы» (Россия). CeO_2 представляет собой порошок светло-желтого цвета с плотностью 7,22 г/см³ и средним размером частиц 0,8 мкм.

Образцы композитов изготавливали по стандартной технологии переработки ПТФЭ, включающей следующие этапы:

- Прессование порошковой смеси при давлении 50 МПа в пресс-форме.

- Спекание в программируемой печи при температуре 375 ± 5 °С.

Для улучшения дисперсности и активации поверхности наполнителя проводили механохимическую активацию (м/а) порошка CeO_2 в планетарной мельнице «Активатор-2S» («Активатор», Россия) в соответствии с методикой, описанной в работе [22].

Удельную поверхность частиц наполнителя определяли на анализаторе Quantachrome NOVAtouch LX (США) с использованием статического объемного метода измерения адсорбции азота. Подготовку образцов проводили в соответствии со стандартом ISO 9277:2010. Удельная поверхность ($S_{уд}$) рассчитывалась по методу БЭТ, а суммарный объем пор определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0,99$.

На испытательной машине Autograf AGS-J (Shimadzu, Япония) определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов в соответствии с ГОСТ 11262–2017. Образцы в виде лопаток тип 5, скорость перемещения захватов составляла 50 мм/мин (погрешность 0,5–1 %). Для каждого испытания использовалось пять образцов. На твердомере ТВР-D («Восток-7», Россия) определяли твердость по Шору Д в соответствии с ГОСТ 24621–2015 (ISO 868–2003). Методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69 измеряли плотность образцов.

На трибомашине CETR UMT-3 (CETR, США) определяли интенсивность изнашивания и коэффициент трения по схеме «палец – диск». Образцы представляли собой цилиндры диаметром $10,00 \pm 0,01$ мм и высотой $20,00 \pm 0,01$ мм. В качестве контртела использовали стальной диск из стали марки 45 с твердостью 45–50 HRC и шероховатостью $R_a = 0,06–0,08$ мкм. Испытания проводили при следующих условиях:

- Удельное давление: 2 МПа.
- Линейная скорость скольжения: 0,2 м/с.
- Температура: комнатная.
- Время испытания: 3 часа.

Перед испытаниями образцы очищали и взвешивали на аналитических весах с точностью 0,00001 г. По уравнению

$$k = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot d} \quad (1)$$

определяли интенсивность изнашивания. Здесь F_N – нормальная сила, Н; d – путь трения, м;

Δm – потеря массы образца после трения, г;
 ρ – плотность, г/см³.

Термодинамические параметры образцов определяли на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) DSC 204F1 Phoenix (Netzsch, Германия) с погрешностью не более $\pm 0,1$ %. По кривым ДСК определяли температуру плавления ($T_{пл}$), энтальпию плавления ($H_{пл}$), степень кристалличности ($\chi_{ДСК}$).

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Varian 7000 FT-IR (Varian, США) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 550–4000 см⁻¹. Метод позволяет исследовать изменения химической структуры поверхности образцов до и после трибологических испытаний.

Результаты и обсуждение

Исследование методом порометрии показало, что удельная поверхность ($S_{уд}$) CeO_2 после механохимической активации увеличивается с 2,1 до 8,8 м²/г. Это свидетельствует о значительном уменьшении размера частиц наполнителя. Для изучения влияния изменения $S_{уд}$ на структуру ПТФЭ проводили рентгеноструктурный анализ в соответствии с методикой, описанной в работе [23]. В табл. 1 приведены результаты исследования степени кристалличности ($\chi_{РСА}$) и среднего размера кристаллитов (L) для исходного ПТФЭ и ПКМ.

Результаты рентгеноструктурного анализа (см. табл. 1) свидетельствуют, что введение в ПТФЭ CeO_2 повышает степень кристалличности во всех ПКМ независимо от механохимической активации наполнителя. Известно, что наполнители, введенные в аморфно-кристаллические полимеры, приводят к гетерогенному зародышеобразованию. При этом частицы наполнителя становятся центрами кристаллизации, способствуя формированию более упорядоченной кристаллической структуры полимера. [24]. В ПКМ с неактивированным CeO_2 степень кристалличности возрастает с увеличением содержания наполнителя. Наибольшее значение степени кристалличности (72 %) достигнуто при содержании 5 мас.% CeO_2 , что на 8 % выше, чем у исходного ПТФЭ. В композитах с механоактивированным CeO_2 степень кристалличности достигает максимума (74 %) при содержании 2 мас.% CeO_2 , что на 10 % выше, чем у исходного ПТФЭ, и на 2 % выше, чем у ПКМ с 5 мас.% CeO_2 без механохимической активации. Это связано с тем, что уменьшение размера частиц наполнителя в

результате механохимической активации увеличивает количество активных центров кристаллизации. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [25].

Средний размер кристаллитов (L) во всех ПКМ уменьшается по сравнению с исходным ПТФЭ. В композитах без механохимической активации CeO_2 размеры кристаллитов увеличиваются с ростом содержания наполнителя от 39,5 до 71,5 нм. В ПКМ с механоактивированным CeO_2 наблюдается обратная тенденция: с увеличением содержания CeO_2 размер кристаллитов уменьшается. Механохимическая активация CeO_2 приводит к увеличению удельной поверхности (с 2,1 до 8,8 м²/г). Исходя из этого, можно предположить, что при использовании неактивированного наполнителя укрупнение кристаллитов происходит из-за образования центров кристаллизации на частицах наполнителя [26]. В случае механохимически активированного наполнителя уменьшение размера кристаллитов (с 71,4 до 53,7 нм) можно объяснить возрастанием количества центров кристаллизации, которые сдерживают рост друг друга. Таким образом, механохимическая активация наполнителя усиливает эффект гетерогенного зародышеобразования, так как приводит к увеличению количества активных центров кристаллизации и способствует образованию более мелких кристаллитов.

В табл. 2 приведены результаты исследования термодинамических свойств ПТФЭ и ПКМ на

Таблица 1
 Степень кристалличности и средний размер кристаллитов ПТФЭ и ПКМ

Table 1
 Degree of crystallinity and average crystallite size of PTFE and PCM

Образец	$\chi_{РСА}$, %	L , нм
ПТФЭ исходный	64	74,0
<i>Без механохимической активации</i>		
0,5 мас.% CeO_2	66	39,5
1 мас.% CeO_2	68	47,7
2 мас.% CeO_2	69	63,7
5 мас.% CeO_2	72	71,5
<i>С механохимической активацией</i>		
0,5 мас.% CeO_2	66	71,4
1 мас.% CeO_2	70	69,2
2 мас.% CeO_2	74	53,7
5 мас.% CeO_2	72	57,3

Таблица 2
Термодинамические свойства ПТФЭ и ПКМ

Table 2
Thermodynamic properties of PTFE and PCM

Образец	$T_{пл}$, °C	$H_{пл}$, Дж/г	$\chi_{дск}$, %
ПТФЭ исходный	332,0	34,1	41,6
<i>Без механохимической активации</i>			
0,5 мас.% CeO ₂	332,6	29,5	35,9
1 мас.% CeO ₂	332,8	30,1	36,7
2 мас.% CeO ₂	332,9	28,8	35,2
5 мас.% CeO ₂	333,7	34,6	42,2
<i>С механохимической активацией</i>			
0,5 мас.% CeO ₂	332,6	33,9	41,4
1 мас.% CeO ₂	333,2	35,1	43,2
2 мас.% CeO ₂	334,6	42,9	52,3
5 мас.% CeO ₂	334,5	32,6	39,8

его основе. Из таблицы видно, что температура плавления ПКМ с неактивированным CeO₂ практически не изменяется при увеличении его содержания, оставаясь в диапазоне 332,6–332,9 °C. Незначительное увеличение $T_{пл}$ ПКМ наблюдается при содержании 5 мас.% CeO₂ (333,7 °C). Такое изменение может быть связано с увеличением степени кристалличности. В случае ПКМ с механоактивированным CeO₂ наблюдается увеличение $T_{пл}$ с ростом содержания CeO₂, достигая 334,6 °C при 2 мас.%. Это может свидетельствовать о повышении термической стабильности композитов за счет формирования более упорядоченной структуры. Данный вывод согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Введение CeO₂ в количестве 0,5–2 мас.% без механохимической активации в ПТФЭ приводит как к снижению степени кристалличности, так и энтальпии плавления на 11–15 % по сравнению с исходным полимером. Установлено, что введение механоактивированного CeO₂ в количестве 0,5–2 мас.% также сохраняет энтальпию плавления и степень кристалличности ПКМ, причем эти значения выше, чем у композитов без активации. Наибольшие значения энтальпии плавления и степени кристалличности зафиксированы при содержании 2 мас.% CeO₂ с механохимической активацией. При этом степень кристалличности достигает 52,3 %, что на 26 % выше, чем у исходного ПТФЭ. При увеличении концентрации наполнителя в диапазоне от 2 до 5 мас.% отмечается уменьшение энтальпии плавления и степени кристалличности ПКМ. Данное явление

объясняется ограничением подвижности макромолекул в расплавленном состоянии [27]. В системах, содержащих наполнитель, адсорбционное взаимодействие между высокоэнергетической поверхностью частиц наполнителя и макромолекулами полимера приводит к снижению их способности к тепловому движению [28]. Это, в свою очередь, влияет на энергетические и кинетические характеристики процесса кристаллизации в переохлажденном расплаве, что в большинстве случаев замедляет формирование кристаллической структуры. При достижении предельно высоких концентраций наполнителя может наблюдаться подавление кристаллизации полимерной матрицы [29]. Следовательно, добавление механохимически активированного диоксида церия способно препятствовать образованию упорядоченных кристаллических структур ПТФЭ. Кроме того, снижение степени кристалличности при высоких концентрациях наполнителя может быть связано с увеличением числа дефектов в полимерной матрице, что нарушает процесс упорядоченного формирования кристаллов. Также важно учитывать, что при высоком содержании наполнителя происходит агрегация частиц, что снижает их эффективность как центров кристаллизации. Это подтверждается исследованиями, согласно которым при превышении определенного порога концентрации наполнителя его положительное влияние на кристаллизацию сменяется негативным [30]. Таким образом, механохимическая активация CeO₂, хотя и повышает дисперсность частиц, при высоких концентрациях может приводить к ухудшению кристаллизационной способности полимера.

Результаты исследования физико-механических свойств ПТФЭ и ПКМ в зависимости от механохимической активации наполнителя представлены на рис. 1.

Из рис. 1, а видно, что прочность при растяжении ПКМ с содержанием CeO₂ от 0,5 до 2 мас.% без механохимической активации остается на уровне исходного ПТФЭ. Однако при увеличении содержания наполнителя до 5 мас.% прочность при растяжении ПКМ снижается на 17 % по сравнению с ПТФЭ. Относительное удлинение при разрыве для ПКМ с активированным и исходным CeO₂ повышается на 24–73 % при содержании 0,5–2 мас.% (см.рис. 1, б). В случае механохимически активированного CeO₂ прочностные свойства сохраняются при содержании 0,5–1 мас.%, но при 2–5 мас.% прочность при

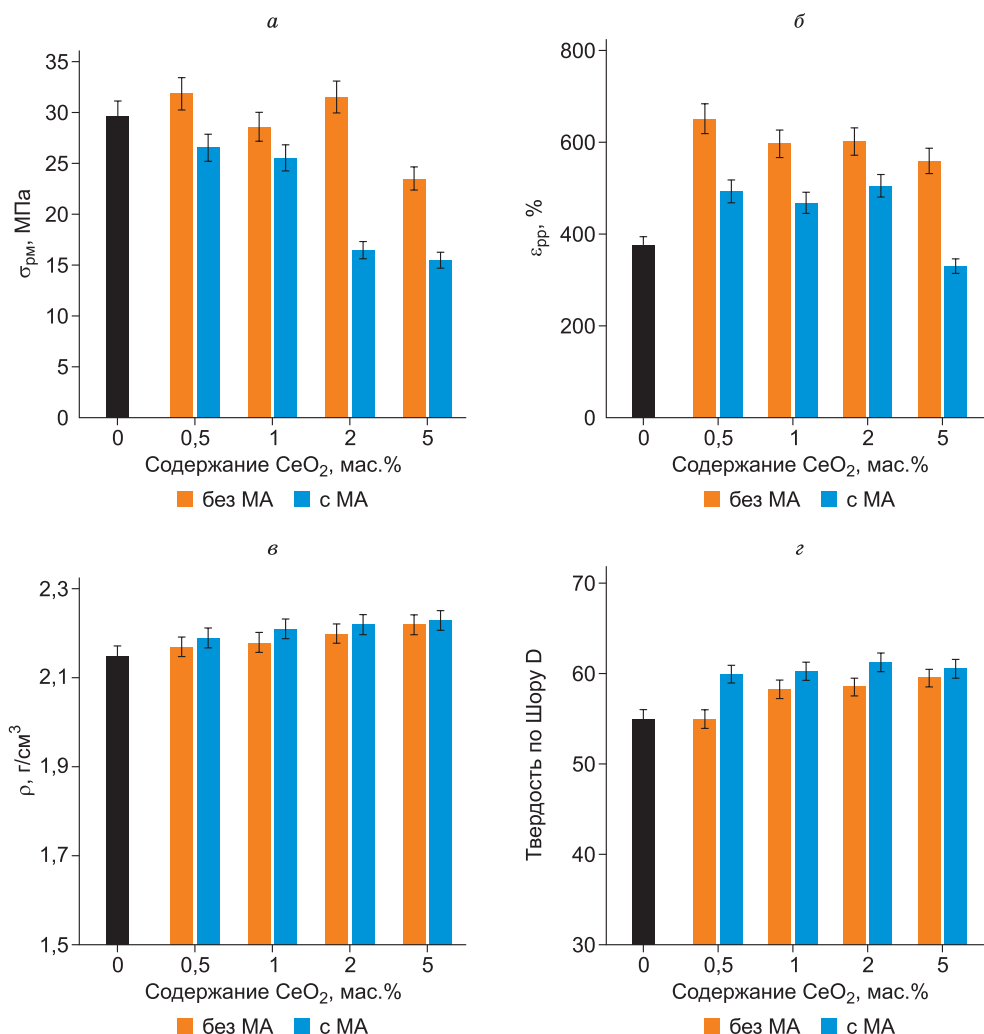


Рис. 1. Прочность при растяжении (а), относительное удлинение при разрыве (б), плотность (в) и твердость по Шору D (г) исходного ПТФЭ и ПКМ в зависимости от механохимической активации наполнителя

Fig. 1. Tensile strength (а), relative elongation at break (б), density (в), and Shore D hardness (г) of the initial PTFE and PCM in relation to the mechanochemical activation of the filler

растяжении снижается на 48 %. Такое снижение связано с образованием дефектов в полимерной матрице, что ухудшает способность материала к пластической деформации [30]. Относительное удлинение при разрыве ПКМ с 5 мас.% механохимически активированного CeO₂ снижается до значений исходного ПТФЭ, что также свидетельствует о снижении пластичности материала.

Как видно из рис. 1, в, плотность композитов с механоактивированным наполнителем увеличилась на 7 %, а с неактивированным – на 3 % по сравнению с исходным ПТФЭ. Это объясняется двумя факторами: 1) наполнитель выступает в качестве дополнительных центров кристаллизации, что повышает степень кристалличности, что подтверждено результатами РСА и ДСК;

2) плотность CeO₂ (7,22 г/см³) выше, чем у полимерной матрицы (2,16 г/см³). Из рис. 1, г следует, что твердость ПКМ с добавлением CeO₂ увеличивается. Для композитов с активированным наполнителем этот показатель возрастает на 11 %, а с неактивированным – на 8 %. Увеличение твердости обусловлено армирующим эффектом твердых частиц наполнителя, что согласуется с данными работы [31]. Таким образом, введение CeO₂ в полимер при содержании 0,5–2 мас.% позволяет сохранить деформационно-прочностные свойства и повысить твердость ПТФЭ.

Результаты исследования триботехнических характеристик разработанных композитов и исходного ПТФЭ представлены на рис. 2. Анализ данных показывает, что введение наполнителя

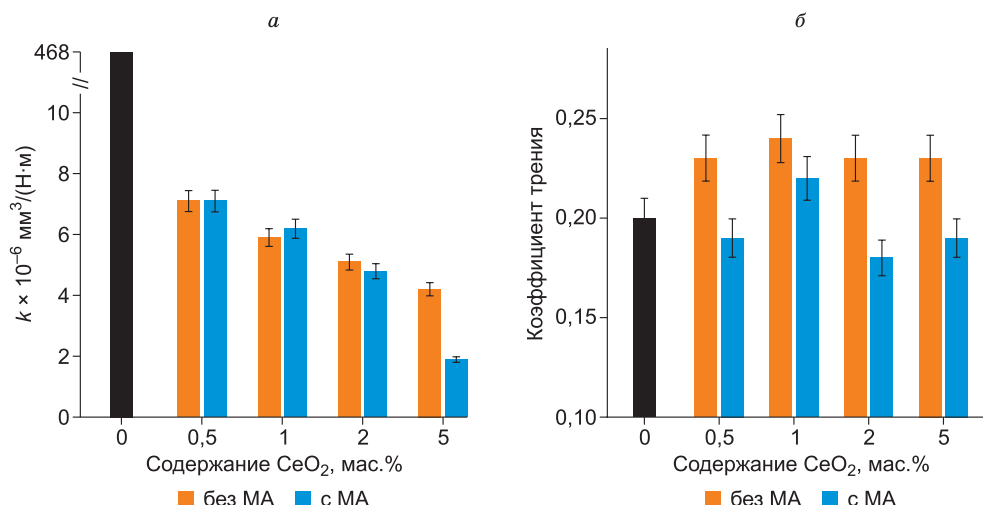


Рис. 2. Интенсивность изнашивания (а) и коэффициент трения (б) исходного ПТФЭ и ПКМ

Fig. 2. Wear intensity (a) and the coefficient of friction (b) of the initial PTFE and PCM

CeO_2 положительно влияет на износостойкость полимерной матрицы.

Из рис. 2, а видно, что интенсивность изнашивания ПКМ с CeO_2 без механохимической активации снижается с увеличением содержания наполнителя. Наибольшее значение износостойкости получено для ПТФЭ+5 мас. % CeO_2 – в 115 раз выше, чем у полимерной матрицы. В случае композитов с механоактивированным CeO_2 износостойкость также увеличивается с повышением содержания наполнителя. В ПКМ с 5 мас. % CeO_2 износостойкость повысилась в 254 раза. Данный композит обладает наибольшей износостойкостью, которая в 2,2 раза выше, чем у ПКМ без активации. Коэффициент трения ПКМ без механохимической активации повышается по сравнению с исходным ПТФЭ (см. рис. 2, б). Коэффициент трения для ПКМ с механоактивированным CeO_2 остается на уровне исходного ПТФЭ. Коэффициент трения для ПКМ с механохимической активацией наполнителя на 8–21 % ниже, чем у композитов без активации. Все композиты демонстрируют низкие значения коэффициента трения, соответствующие требованиям для антифрикционных материалов при сухом трении [32].

ИК-спектры образцов до трения имеют относительно простую структуру и содержат характерные для ПТФЭ пики поглощения при 1200 и 1145 cm^{-1} , соответствующие деформационным и валентным колебаниям групп $-\text{CF}_2-$ в полимере. В области ниже 650 cm^{-1} наблюдаются деформа-

ционные, внеплоскостные и веерные колебания тех же групп $-\text{CF}_2-$ [33]. На рис. 3 представлены ИК-спектры композитов после трения.

Анализ ИК-спектров после триботехнических испытаний свидетельствует о значительных изменениях в поверхностных слоях ПКМ в ходе изнашивания образцов. Появляются новые пики в областях 1645 и 1435 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связей $\text{C}-\text{O}$, что характерно для карбоксилатных групп (COO^-). Стоит отметить, что интенсивность указанных пиков выше для ПКМ с механохимически активированным наполнителем. Согласно данным [34], указанные пики в ИК-спектрах свидетельствуют об образовании перфторкарбоновых солей, которые являются ингибиторами изнашивания. Приведенное утверждение согласуется с результатами триботехнических испытаний. Так, износостойкость ПКМ с механохимически активированным диоксидом церия выше по сравнению с неактивированным. Широкий пик в области 3600–3200 cm^{-1} можно отнести к комплексу связанных $-\text{OH}$ -групп и/или пероксидным радикалам. Их появление связано с окислением, вызванным трибохимическими процессами. Появление дополнительных пиков подтверждает, что при трении композитов ПТФЭ происходят сложные трибохимические реакции, включающие как механическое разрушение, так и химические превращения.

Закключение

Проведенные исследования показали, что механохимическая активация CeO_2 значительно

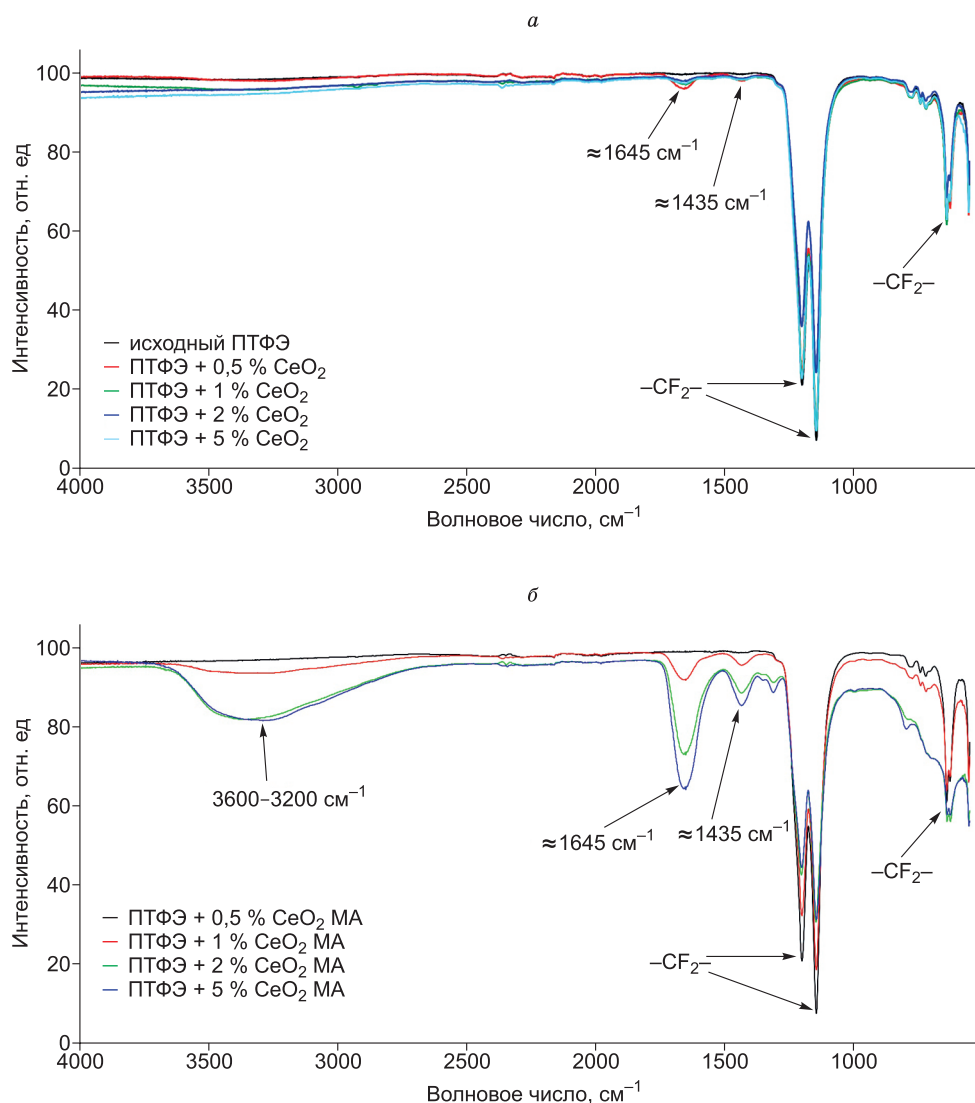


Рис. 3. ИК-спектры ПТФЭ и ПКМ с механохимической активацией (а) и без механохимической активации (б) наполнителя

Fig. 3. IR spectra of PTFE and PCM: (a) with mechanochemical activation of the filler and (b) without mechanochemical activation of the filler

улучшает свойства композитов на основе ПТФЭ: увеличиваются удельная поверхность и дисперсность наполнителя, повышается степень кристалличности полимера и термическая стабильность, сохраняются деформационно-прочностные характеристики, а также значительно улучшаются триботехнические свойства, такие как износостойкость (снижение интенсивности изнашивания в 68–254 раза) и коэффициент трения (снижение на 8–21 %). Это делает композиты с механоактивированным CeO_2 перспективными для применения в условиях сухого трения. Анализ ИК-спектров выявил образование перфторкарбоксилатных анио-

нов и солей, окисленных функциональных групп, что подтверждает протекание сложных трибохимических реакций, которые способствуют формированию защитных слоев на поверхности трения.

Список литературы / References

1. Kosenko E.A., Baurova N.I., Zorin V.A. Impact toughness of carbon fiber-reinforced polymers under extremely low arctic temperature conditions: the role of hybrid matrix components. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2023;(13):2167–2172. <https://doi.org/10.1134/S0036029523700246>
2. Kosenko E.A., Baurova N.I., Zorin V.A. Investigation of the mechanical properties of polymer composite materials with various types of hybrid matrices in the ex-

- treme conditions of the Arctic. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1159:012053. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1159/1/012053>
3. Liu F., Feihua Liu, Jin Y., et al. Improved coefficient thermal expansion and mechanical properties of PTFE composites for high-frequency communication. *Composites Science and Technology*. 2023;241:110142. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110142>
4. Mhaske S.T., Mohanty J.D., Chugh K.W. Fluoropolymers: brief history, fundamental chemistry, processing, structure, properties, and applications. In: Deshmukh K., Hussain Ch.M. (eds.) *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing; 2023, pp. 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95335-1.00006-2>
5. Пугачев А.К., Росляков О.А. *Переработка фторопласта в изделия*. Л.: Химия; 1987. 166 с.
- Pugachev A.K., Roslyakov O.A. *Processing of fluoroplastic into products*. Leningrad: Khimiya Publ.; 1987. 166 p. (In Russ.)
6. Sonawane A., Deshpande A., Chinchani S., Munde Y. Dry sliding wear characteristics of carbon filled polytetrafluoroethylene (PTFE) composite against Aluminium 6061 alloy. *Materials Today: Proceedings*. 2021;44(5):3888–3893. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.929>
7. Rajak D.K., Wagh P.H., Linul E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: a review. *Polymers*. 2021;13(21):3721. <https://doi.org/10.3390/polym13213721>
8. Markova M.A., Petrova P.N. Influence of carbon fibers and composite technologies on the properties of PCM based on polytetrafluoroethylene. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021;12:551–7. <https://doi.org/10.1134/S2075113321020362>
9. Sidebottom M.A., et al. Nanomechanical filler functionality enables ultralow wear polytetrafluoroethylene composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022;14(48):54293–54303. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c13644>
10. Van Meter K.E., Babuska T.F., Junk C.P., et al. Ultralow wear behavior of iron–cobalt-filled PTFE composites. *Tribology Letters*. 2023;71:4. <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01679-z>
11. Li G., Li H., Xu Y., et al. Dual-function hybrid coatings based on polytetrafluoroethylene and Cu₂O for anti-biocorrosion and anti-wear applications. *Coatings*. 2024;14(5):592. <https://doi.org/10.3390/coatings14050592>
12. Shiv J.K., Kumar K., Jayapalan S. Recent advances in polymer using metal oxides nanocomposite and its hybrid fillers for tribological application. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2024;10(4):2720–2731. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2023.2171673>
13. Иванов В.К., Шарилов Ф.Ю., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия (III). *Доклады Академии наук*. 2006; 411(4):485–487.
- Ivanov V.K., Sharikov F.U., Polezhaeva O.S., Tretyakov Yu.D. Formation of nanocrystalline ceria from cerium(III) nitrate solutions in aqueous alcohol. *Doklady Chemistry*. 2006;411(2): 223–225.
14. Аристова Н.М. Термодинамические свойства диоксида церия в конденсированном состоянии. *Теплофизика высоких температур*. 2022;60(6):824–829. <https://doi.org/10.31857/S0040364422040093>
- Aristova N.M. Thermodynamic properties of cerium dioxide in the condensed state. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. 2022;60(6):824–829. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0040364422040093>
15. Иванов В.К., Полежаева О.С., Копица Г.П. и др. Особенности высокотемпературного роста наночастиц диоксида церия. *Журнал неорганической химии*. 2009;54(11):1767–1775.
- Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., et al. Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009; 54(11):1689–1696.
16. Panda P.K., Dash P., Yang J.M., et al. Development of chitosan, graphene oxide, and cerium oxide composite blended films: structural, physical, and functional properties. *Cellulose*. 2022;29:2399–2411. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04348-x>
17. Li H., Wang Z., Song Q., et al. Polyetheretherketone microspheres loaded with cerium dioxide nanoparticles mitigate damage from cellular oxidative stress and promote bone repair. *Materials & Design*. 2023;225: 111426. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111426>
18. Selvaraj S., Chauhan A., Radhakrishnan A., et al. Cerium oxide nanoparticles and their polymeric composites: advancements in biomedical applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2024;34:5691–5717. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03263-5>
19. Oh S., Shim J., Seo D., et al. Organic/inorganic hybrid cerium oxide-based superhydrophobic surface with enhanced weather resistance and self-recovery. *Progress in Organic Coatings*. 2022;170:106998. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106998>
20. Popescu I., Ionita G., Dobrinescu D., et al. Improved characteristics of hydrophobic polytetrafluoroethylene–platinum catalysts for tritium recovery from tritiated water. *Fusion Engineering and Design*. 2008; 83(10-12):1392–1394. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.05.026>
21. Singh H., Sodhi G.P.S., Singh M., et al. Study: wear and superhydrophobic behaviour of PTFE-ceria composite. *Surface Engineering*. 2019;35(6):550–556. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1499176>
22. 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; 25(2):147–1556. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-2-12>

Vasilev A.P., Okhlopkova A.A., Struchkova T.S., Alekseev A.G. Influence of modified sericite on the properties and structure of polytetrafluoroethylene. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2020;25(2):147–1556. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-2-12> (In Russ.)

23. Стручкова Т.С., Васильев А.П., Охлопкова А.А. и др. Исследование влияния талька и технического углерода на структуру и свойства политетрафторэтилена. *Полимерные материалы и технологии*. 2021; 7(4):39–49.

Struchkova T.S., Vasilev A.P., Okhlopkova A.A., et al. Study of the effect of talc and industrial carbon black on the structure and properties of polytetrafluoroethylene. *Polimernye materialy i tekhnologii [Polymer Materials and Technologies]*. 2021;7(4):39–49. (In Russ.)

24. Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Аллаhverдиева Х.В. Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств наноккомпозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей. *Пластические массы*. 2022;(11-12):46–52. <https://10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52>

Kahramanov N.T., Guliev A.D., Allahverdiyeva H.V. Obtaining and studying the structure and properties of nanocomposites based on polyolefins and mineral fillers: state of the art. *Plasticheskie massy*. 2022; 1 (11-12): 46–52. (In Russ.) <https://10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52>

25. Охлопкова А.А., Охлопкова Т.А., Борисова Р.В. Управление процессами структурообразования в полимерных композиционных материалах на основе СВМПЭ. *Наука и образование*. 2015;78(2):85–90.

Okhlopkova A.A., Okhlopkova T.A., Borisova R.V. Control of structure formation processes in polymer composite materials based on UHMWPE. *Nauka i Obrazovanie*. 2015;78(2):85–90. (In Russ.)

26. Teplov A.A., Belousov S.I., Golovkova E.A., et al. Tribological, physicomachanical, and other properties of composites based on ultra-high molecular-weight polyethylene, polytetrafluoroethylene, and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer with quasicrystalline filler Al–Cu–Fe. *Crystallography Reports*. 2021;66:883–96. <https://doi.org/10.1134/S1063774521060420>

27. Zhang R., Tian J., Wu Y., et al. An investigation on shape memory behaviors of UHMWPE-based nano-

composites reinforced by graphene nanoplatelets. *Polymer Testing*. 2021;99:107217. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107217>

28. Sleptsova S.A., Okhlopkova A.A. Study of the thermodynamic parameters of composite materials based on polytetrafluoroethylene and ultrafine fillers. *International Polymer Science and Technology*. 2001;28(7):44–48. <https://doi.org/10.1177/0307174X0102800708>

29. Ning N., Fu S., Zhang W., et al. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. *Progress in Polymer Science*. 2012;37(10):1425–55. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.12.005>

30. Mazur K., Gądek-Moszczak A., Liber-Kneć A., et al. 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>

31. Vishal K., Rajkumar K., Sabarinathan P. Effect of recovered silicon filler inclusion on mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) composite. *Silicon*. 2022;14:4601–4610. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01250-w>

32. Adamov A.A., Keller I.E., Ostrer S.G., et al. Evaluation of the performance of antifriction PTFE composites at a pressure over 60 MPa. I. Comparison of their hardness and deformation properties under free and constrained compression. *Mechanics of Composite Materials*. 2022;58(5):673–678. <https://doi.org/10.1007/s11029-022-10058-7>

33. Адаменко Н.А., Игнатова Л.Н., Агафонова Г.В. и др. Исследование молекулярной структуры политетрафторэтилена после взрывной обработки. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2014;136(9):45–48.

Adamenko N.A., Ignatova L.N., Agafonova G.V., et al. Study of the molecular structure of polytetrafluoroethylene after explosive treatment. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2014; 136(9):45–48. (In Russ.)

34. Van Meter K.E., Junk Ch.P., Campbell K.L., et al. Ultralow wear self-mated PTFE composites. *Macromolecules*. 2022;55(10):3924–3935. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02581>

Об авторах

ВАСИЛЬЕВ Андрей Петрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>, ResearcherID: R-8924-2016, SPIN: 5488-6525, e-mail: gtvap@mail.ru

ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна, доктор технических наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>, ResearcherID: A-6594-2014, SPIN: 5495-1617, e-mail: okhlopkova@yandex.ru

СТРУЧКОВА Татьяна Семеновна, кандидат технических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0002-6469-1491>, ResearcherID: E-5047-2014, SPIN: 1217-0855, e-mail: sts_23@mail.ru

АЛЕКСЕЕВ Алексей Гаврильевич, старший преподаватель, <https://orcid.org/0000-0001-5148-2837>, SPIN: 9203-2620, e-mail: alexalekseev.z@gmail.com

Вклад авторов

Васильев А.П. – методология, проведение исследования, визуализация, создание черновика рукописи; **Охлопкова А.А.** – редактирование рукописи, руководство исследованием, получение финансирования, администрирование проекта; **Стручкова Т.С.** – разработка концепции, методология, администрирование данных; **Алексеев А.Г.** – верификация данных, проведение исследования, проведение статистического анализа

Конфликт интересов

Один из авторов – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Охлопкова А.А. является членом Редакционной коллегии журнала «Природные ресурсы Арктики и Субарктики». Авторам неизвестно о каком-либо другом потенциальном конфликте интересов, связанном с этой рукописью.

About the authors

VASILEV, Andrey Petrovich, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, <http://orcid.org/0000-0001-7699-533X>, ResearcherID: R-8924-2016, SPIN: 5488-6525, e-mail: gtvap@mail.ru

OKHLOPKOVA, Aitalina Alekseevna, Dr. Sci. (Eng.) Professor, Chief Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>, ResearcherID: A-6594-2014, SPIN: 5495-1617, e-mail: okhlopkova@yandex.ru

STRUCHKOVA, Tatyana Semenovna, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, <https://orcid.org/0000-0002-6469-1491>, ResearcherID: E-5047-2014, SPIN: 1217-0855, e-mail: sts_23@mail.ru

ALEKSEEV, Alexsey Gavrilievich, Senior Lecturer, <https://orcid.org/0000-0001-5148-2837>, SPIN: 9203-2620, e-mail: alexalekseev.z@gmail.com

Authors' contribution

Vasiliev A.P. – methodology, investigation, visualization, writing - original draft; **Okhlopkova A.A.** – writing – review & editing, supervision, funding acquisition, project administration; **Struchkova T.S.** – conceptualization, methodology, data curation; **Alexeev A.G.** – validation, investigation, formal analysis

Conflict of interest

One of the authors, Okhlopkova A.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher is a member of the Editorial Board for the journal “Arctic and Subarctic Natural Resources”. The authors are not aware of any other potential conflict of interest relating to this article.

Поступила в редакцию / Submitted 17.02.2025

Поступила после рецензирования / Revised 20.03.2025

Принята к публикации / Accepted 08.04.2025