

УДК 678.073:661.481

РАЗРАБОТКА САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА¹

Петрова П.Н., Гоголева О.В.¹

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

¹e-mail: oli-gogoleva@yandex.ru

Охлопкова А.А.

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

Аннотация. В данной работе приведены результаты исследований по разработке износостойких полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. Исследованы триботехнические характеристики полимерных композитов, полученных комплексной модификацией. Разработаны перспективные самосмазывающиеся полимерные композиты для повышения надежности, безопасности и эффективности эксплуатации транспортной техники и технологического оборудования нефте-, газодобывающей промышленности.

Ключевые слова: политетрафторэтилен (ПТФЭ), полимерный композиционный материал (ПКМ), наполнитель, надмолекулярная структура, коэффициент трения, поверхность трения

Введение

Эффективное экономическое развитие северных территорий Российской Федерации ориентировано, прежде всего, на интенсификацию производительности нефтегазового комплекса, что подразумевает крупномасштабное использование различного технологического оборудования и огромного парка карьерной техники.

Эксплуатация технологических систем и техники для разведки, добычи, транспорта и переработки нефти и газа в арктических условиях предъявляет наиболее жесткие требования к полимерным композиционным материалам, используемым в узлах трения, уплотнениях смазочных, топливных и других систем машин.

Для создания надёжной современной техники и технологического оборудования требуется разработка высокоэффективных износостойких материалов с целью обеспечения долговечной работы узлов трения механизмов, эксплуатируемых в широком диапазоне нагрузок, скоростей, температур и работоспособных в агрессивных средах, при переходных режимах и в вакууме. Использование полимеров в качестве конструкционных материалов триботехнического назначения обусловлено многими факторами, в том числе возможностью образовывать композиты с заданными свойствами [1]. Расширение сферы использования поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-98502-р_восток_a).

меров ведется в основном в двух направлениях. Одно из них – модификация известных видов полимеров. Наиболее доступным и приемлемым методом модификации является, в частности, использование возможности введения в полимеры жидких и твердых компонентов, совместное действие которых может изменять первоначальные свойства полимеров и тем самым получать материалы с заданными свойствами [2]. При введении жидких компонентов в пределах, превышающих их совместимость с полимерным связующим, ожидается возможность выделения избытка жидкости из матрицы. Наличие в зоне трения градиента температур будет способствовать миграции смазочной жидкости с повышенной температурой. При снижении температуры в зоне трения скорость миграции смазки замедлится, что будет способствовать обеспечению эффекта самосмазывания полимерных композитов в течение длительного времени.

Целью данной работы является разработка самосмазывающихся триботехнических полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с использованием технологии комплексной модификации.

Методики и объекты исследования

В качестве полимерной матрицы выбран политетрафторэтилен (ПТФЭ), так как он обладает наиболее предпочтительным комплексом физико-механических и триботехнических свойств, характеризуется уникальной морозостойкостью, агрессивностойкостью и используется в узлах трения наиболее ответственных технических систем. Наполнители – природный цеолит Кемпендяйского месторождения РС(Я) и моторное масло марки М-8В.

Для обеспечения введения жидкой смазки в полимерный образец разработан технологический прием пропитки наполнителя моторным маслом. Для повышения структурной активности наполнитель подвергали предварительной механической активации в планетарной мельнице АГО-2 в течение 2 мин, после чего пропитывали моторным маслом в течение 24 ч при комнатной температуре. Композиты получали сухим смешением навесок компонентов в высокоскоростном лопастном смесителе. Образцы композитов для физико-механических, трибологических и структурных исследований получали по технологии холодного прессования с последующим спеканием.

Физико-механические свойства – предел прочности при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) определяли на разрывной машине “Инстрон” при скорости движения подвижных захватов 100 мм/мин. Скорость массового изнашивания и коэффициент трения полимерных композитов определяли на машине трения СМТ-1 (схема трения «вал-втулка» при контактном давлении 0,45, 1 и 2 МПа, скорость скольжения 0,39 м/с). Эти значения выбраны исходя из того, что разработанные материалы предназначены, для работы в узлах трения, где контактные давления не превышают 2 МПа.

Скорость массового изнашивания оценивали по потере массы образцов в единицу времени. Момент трения регистрировали с помощью прибора Термодат 17ЕЗ и рассчитывали коэффициент трения по формуле:

$$f = K * (M - M_{хол}),$$

где K – поправочный коэффициент.

Температуру в зоне контакта «ПКМ - стальное контртело» определяли термопарой, закрепленной в полимерной втулке на расстоянии 1 мм от поверхности трения. Исследования структуры маслonaполненных композитов до и после трения проводили на атомно-силовом микроскопе NTEGRA.

Обсуждение результатов исследований

Жидкофазное наполнение моторным маслом наполнителя и композита составляла 28,3 масс. % и 0,6-1,6 масс. %, соответственно.

В табл.1 приведены сравнительные характеристики физико-механических и триботехнических характеристик композитов на основе ПТФЭ и природных цеолитов Кемпендйского месторождения РС(Я).

Показано, что при наполнении ПТФЭ активированным в течение 2 мин природным цеолитом физико-механические характеристики увеличиваются на 10- 20 %, скорость массового изнашивания снижается до 40 раз по сравнению со свойствами ненаполненного ПТФЭ.

При наполнении ПТФЭ цеолитом, предварительно пропитанным моторным маслом М-8В, установлено снижение скорости массового изнашивания до 615 раз при небольшом увеличении относительного удлинения при разрыве на 10 % и некотором снижении предела прочности при растяжении на 20 % по сравнению с ненаполненным ПТФЭ.

Таблица 1. Физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе ПТФЭ и природного цеолита

Композит	ϵ_p , %	σ_p , МПа	I , мг/ч	f	T , °С
ПТФЭ	300	20	75-80	0,3	45
ПТФЭ +2 масс. % цеолита (акт.)	340	22	2,15	0,2	45
ПТФЭ +2 масс. % цеолита, модиф. мотор.маслом	305	15	2,1	0,02-0,15	34-39
ПТФЭ +5 масс. % цеолита, модиф. мотор.маслом	324	16	0,13	0,02-0,05	38-40
ПТФЭ +5 масс. % $MgAl_2O_4$	260	16	0,6	0,1-0,2	45-48
ПТФЭ +5 масс. % Al_2O_3	280	17	0,4	0,02-0,04	42-45

Примечание: ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; σ_p – предел прочности при растяжении, МПа; I – скорость массового изнашивания при нагрузке 0,45 МПа, мг/ч; f – коэффициент трения; T – температура в зоне трения, °С.

Вероятно, это связано с эффектом Ребиндера, то есть с понижением прочности твёрдых тел, облегчением деформации и разрушения твёрдых тел вследствие обратимого физико-химического воздействия среды, то есть моторного масла [3].

Также показано снижение скорости массового изнашивания до 4,6 раз, коэффициента трения до 10 раз по сравнению с композитами на основе ПТФЭ, модифицированными:

- активированным в течение 2 мин цеолитом;
- нанопинелью магния;
- нанопорошком оксида алюминия.

Известно [4], что в случае маслonaполненных ПКМ в процессе переработки композита, происходят процессы окисления и дегидрирования, в результате чего образуются кислородсодержащие соединения с двойными связями. В процессе формирования композита эти компоненты, участвуют в процессе структурообразования полимера, что придает качественно новые свойства связующему. Образование полярных групп в объеме и поверхностных слоях полимера способствует увеличению адгезионного взаимодействия полимера и металла, что приводит, во-первых, к образованию стабильной и прочной пленки переноса на поверхности контртела; во-вторых, продукты окисления масел играют роль ингибиторов изнашивания (обрывают цепь радикальных реакций окисления полимерного материала), тем самым предохраняют композит от изнашивания; в-третьих, участвуют в процессах структурообразования полимера с формированием износостойкой структуры.

В табл. 2 приведены результаты исследований триботехнических характеристик композитов при 1 и 2 МПа.

Таблица 2. Триботехнические характеристики ПКМ при 1 и 2 МПа

Состав	1 МПа			2 МПа		
	I , мг/ч	f	T , °C	I , мг/ч	f	T , °C
ПТФЭ	106,45	0,043	75-80	312,30	0,043	85-90
ПТФЭ+ 2 масс. % цеолита, мод. мотор. маслом	2,3	0,023 - 0,030	40-46	29,5	0,016- 0,024	55-60
ПТФЭ+ 5 масс. % цеолита, мод. мотор. маслом	1,67	0,016 - 0,020	50-55	4,8	0,018- 0,022	65-70

В целом, анализ результатов исследований триботехнических характеристик показывает положительное влияние наполнителя на триботехнические характеристики ПКМ. Видно, износостойкость ПКМ повышается до 55-65 раз, в то же время установлено снижение коэффициента трения и температуры в зоне контакта до 2 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ.

Это, вероятно, связано с тем, что смазывание пары трения осуществляется за счет масла, находящегося в порах наполнителя. Из-за повышенной сорбционной способности природных цеолитов к углеводородам они способны удерживать оболочку из адсорбированных молекул компонентов смазки и доставлять их в зону трения, когда наступает истощение их в зоне трибоконтакта из-за десорбции с металлической поверхностью при повышении температуры. Таким образом, происходит предотвращение адгезионного изнашивания трущихся металлических поверхностей.

Также причиной снижения скорости массового изнашивания композитов, возможно, является повышение подвижности молекулярных цепей полимерной матрицы в тонком поверхностном слое и более благоприятное перераспределение напряжений на фрикционном контакте. Повышение скорости массового изнашивания композитов при использовании жидкой смазки, вероятно, связано с реализацией внутреннего эффекта Ребиндера.

Следствием снижения температуры в зоне трения является сохранение физико-химических и физико-механических характеристик, как смазочной среды, так и поверхностей трения материалов. Таким образом, обеспечивается режим авторегулирования как триботехнических, так и противокоррозионных свойств композиционного материала, что приведет к повышению ресурса работы нефтепроводных труб, т.к. они в процессе эксплуатации особенно интенсивно подвергаются коррозионно-эрозионному воздействию агрессивных сред и различным механическим нагрузкам. Использование разработанных материалов на основе ПТФЭ в уплотнительных устройствах, подшипниках и опорах скольжения также обеспечат необходимый ресурс работы в средах нефти, газа и нефтепродуктов в температурном диапазоне минус 60 ... 250 °С.

Снижение коэффициента трения может обуславливаться также нагревом материала и формированием подвижного слоя переноса, выполняющего функцию смазочного материала. Установлено, что фрикционная пленка переноса образуется на локальных участках максимального контактного взаимодействия поверхностей трения.

Для оценки работоспособности материалов триботехнического назначения принимается фактор PV, увеличение значения которого свидетельствует о повышении эксплуатационных возможностей материала – его использование в более нагруженных и скоростных узлах трения. В связи с этим, с целью определения предельной нагрузки эксплуатации полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ исследованы нагрузочные способности разработанных нанокompозитов, на основании которых определены значения PV-фактора с целью определения их возможного применения в различных узлах трения транспортных систем.

Нагрузочная способность ПКМ – это способность выдерживать нагрузку, обеспечивая нормальное функционирование узла трения. Нагрузочная способ-

ность полимерных композитов определяется нагрузкой, приводящей конструкцию к так называемому предельному состоянию. Такая нагрузка вызывает местное или общее разрушение, появление трещин, недопустимых перемещений и деформаций элементов [5].

На рис. 1 приведена зависимость нагрузочной способности материала от прилагаемой нагрузки.

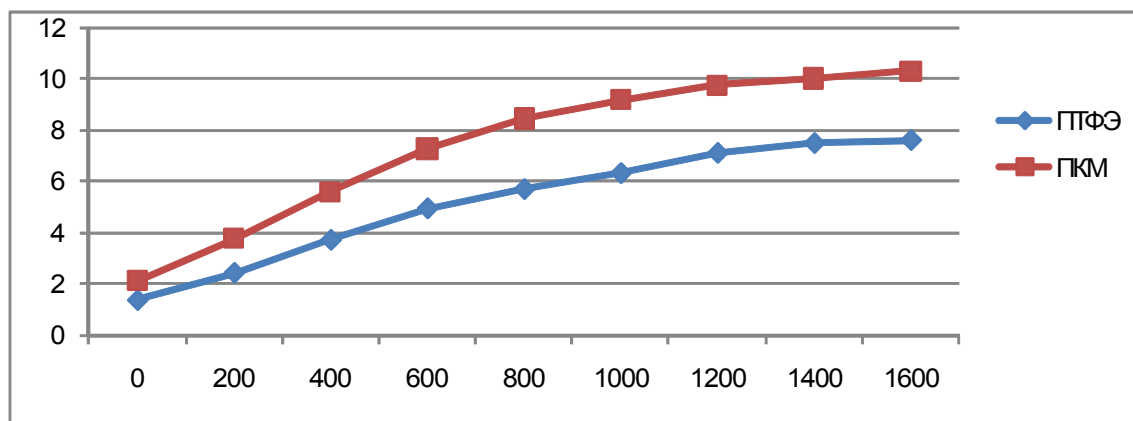


Рис.1. Зависимость нагрузочной способности материала от прилагаемой нагрузки

Установлено, что при модификации ПТФЭ повышается допустимые значения давления на материал до ~ 10 МПа. Вероятно, это объясняется тем, что частицы цеолита под действием температуры, нагрузки и скорости скольжения в процессе трения переносятся на поверхность трения с образованием с материалом связующего устойчивых кластерных структур, предохраняющих материал от дальнейшего изнашивания.

Таким образом, установлено, что комплексная модификация ПТФЭ жидким и твердым наполнителем приводит к повышению значения PV фактора до $4 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$ при скоростях скольжения $0,39 \text{ м/с}$, тогда как значения PV фактора для ненаполненного ПТФЭ соответствует $2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$.

Микрорельеф и морфология поверхностей трения были изучены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 2).

Установлено, что снижение коэффициента трения композита обусловлено уменьшением площади контакта с металлической поверхностью за счет выступающих из полимерной матрицы частиц цеолита. Среднеквадратичная и средняя шероховатость поверхность ПКМ после трения уменьшается в 2-3 раза. Это, видимо, один из важных вкладов в общее снижение коэффициента трения, так как при уменьшении шероховатости удельные давления в областях контакта уменьшаются. Уменьшение шероховатости композита свидетельствует также о трении по пленке переноса.

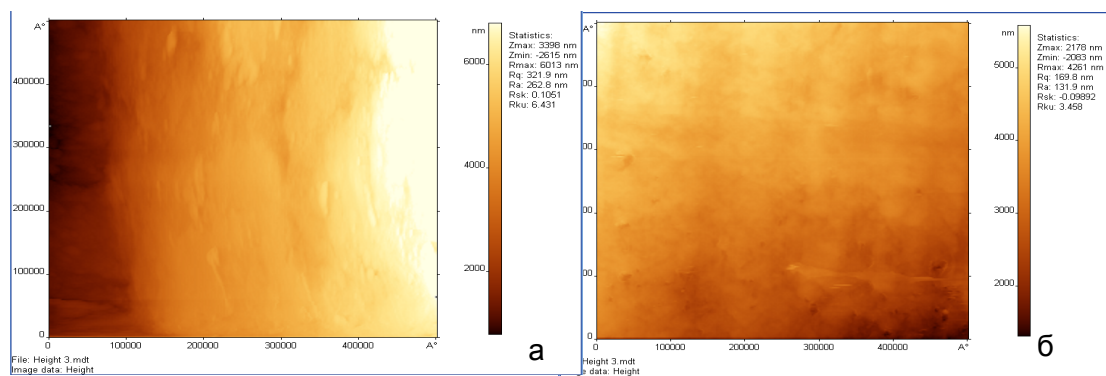


Рис.2. Рельеф поверхности ПКМ:
а) до трения; б) после трения

Разработанные материалы характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность. Использование подобных материалов позволит многократно повысить ресурс узлов трения для повышения надежности, безопасности и эффективности эксплуатации транспортной техники и технологического оборудования нефте-, газодобывающей промышленности.

Литература

1. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 224 с.
2. Петрова П.Н., Федоров А.Л. Повышение износостойкости композитов на основе политетрафторэтилена путем жидкофазного наполнения // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2009. №5. С. 48-53.
3. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах // Природа. 2006. №11. с. 11-18. http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/11_06/CRAZYING.HTM
4. Петрова П.Н., Федоров А.Л. Влияние жидкофазного наполнения на триботехнические характеристики композитов на основе политетрафторэтилена // Трение и износ. 2010. Т. 31. №3. С. 276-281.
5. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. 262 с.

DEVELOPMENT OF SELF-LUBRICATING MATERIALS BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE

P.N. Petrova, O.V. Gogoleva¹

Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

¹*e-mail: oli-gogoleva@yandex.ru*

A.A. Okhlopkova

North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

Abstract. *In the given work of researches on development of wearproof polymeric composite materials based on polytetrafluoroethylene are resulted. Tribotechnical properties of polymeric materials containing liquid lubricant were investigated. Perspective self-lubricating polymeric composites for improvement of reliability, safety and working effectiveness of transport and technological equipment for oil and gas mining industry are developed.*

Keywords: *polytetrafluoroethylene (PTFE), polymeric composite materials (PCM), filler, supramolecular structure, friction factor, surface of friction*

References

1. Ochlopkova A.A., Adrianova O.A., Popov S.N. Modifikatsiya polimerov ul'tradispersnymi soedineniyami (Polymer modification with ultradispersed compounds). Yakutsk: Publishing House of Siberian Branch of the RAS, 2003. 224 p.
2. Petrova P.N., Fedorov A.L. Povyshenie iznosostoikosti kompozitov na osnove politetraforetilena putem zhidkofaznogo napolneniya (Increasing wear resistance of composites based on polytetrafluoroethylene with use liquid-phase filling). *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk*, Issue 5, pp. 48-53.
3. Volynskii A.L. Effekt Rebintera v polimerach (Rehbinder effect in polymers). *Priroda*, 2006, Issue 11, pp. 11-18.
URL: http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/11_06/CRAZYING.HTM
4. Petrova P.N., Fedorov A.L. Effect of liquid-phase filler on triboengineering properties of PTFE-based composites. *Journal of Friction and Wear*, Volume 31, Number 3, 203-207, DOI: 10.3103/S1068366610030086 (Original Russian Text: P.N. Petrova, A.L. Fedorov, 2010, Vliyanie zhidkofaznogo napolneniya na tribotekhnicheskie kharakteristiki kompozitov na osnove politetraforetilena, *Trenie i Iznos*, 2010, Vol. 31, Issue 3, pp. 276-281).
5. Mashkov Yu.K., Ovchar Yu.K., Baibaratskaya M.Yu., Mamaev O.A. Polimernye kompozitsionnye materialy v tribotekhnike (Polymer composite materials in triboengineering). Moscow: Nedra-Biznestsentr Ltd., 2004. 262 p.