

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ  
ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ<sup>1</sup>**

Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Гоголева О.В.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН  
677007, Россия, г. Якутск, ул. Автодорожная 20, сл. тел. (4112)357916*

*В данной работе приведены результаты исследований влияния сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф - 4МБ), нанодисперсных порошков шпинели магния (НН) на свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), с целью получения новых износостойких и морозостойких полимерных композиционных материалов триботехнического назначения, характеризующихся улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.*

Ключевые слова: *политетрафторэтилен, сополимер, нанонаполнитель, структура, износостойкость, коэффициент трения, поверхность трения*

***Введение***

В настоящее время происходит увеличение доли нефтедобывающего оборудования в коррозионно-износостойком исполнении, что связано с интенсификацией добычи, увеличением глубины спуска и осложнением условий добычи. Существующие в настоящее время материалы и изделия из них для узлов трения нефтегазового оборудования (подшипники скольжения, сепараторы подшипников качения, зубчатые зацепления и др. для буровой техники и технологического оборудования, уплотнения для нефтепроводов) как российского, так и зарубежного производства в ряде случаев не удовлетворяют эксплуатационным требованиям, которые предполагают наличие в материалах совершенно специфического комплекса свойств. Требования к таким материалам ужесточаются при эксплуатации их в экстремальных условиях, например в районах Крайнего Севера. Они должны обладать не только повышенными механическими характеристиками (прочностью, износостойкостью, модулем упругости), но и не ухудшить эксплуатационные свойства в условиях низких температур, что является необходимым условием для обеспечения работоспособности техники в климатических условиях

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-98502-р\_восток\_a, №09-03-98504-р\_восток\_a)

Севера. Как показывает анализ эффективности работы нефтегазовой техники и оборудования в регионах Севера, производительность в зимний период сокращается в 1,5 раза, фактический срок службы по сравнению с нормальным сокращается в 2-3,5 раза [1].

Фторполимеры обладают комплексом уникальных свойств, которые соответствуют современному ритму жизни и высоким требованиям, предъявляемым предприятиями химической, нефтяной, металлургической и многих других отраслей промышленности для обеспечения высокой надежности и стабильности работы технологического оборудования. Среди фторполимеров, применяемых для изготовления деталей узлов трения, наиболее предпочтительным комплексом физико-механических и триботехнических свойств обладает политетрафторэтилен, он используется в узлах трения наиболее ответственных технических систем. Недостатком ПТФЭ является относительная низкая износостойкость и повышенная ползучесть (деформация) при длительном воздействии сжимающей нагрузки, что ограничивает ресурс работы и возможность его более широкого применения. Одним из подходов к повышению износостойкости ПТФЭ является модифицирование структуры полимера различными наполнителями.

Целью данной работы является разработка ПКМ триботехнического назначения на основе ПТФЭ с повышенными триботехническими и физико-механическими характеристиками для узлов трения техники нефтегазового оборудования.

### **Методика исследований**

Объекты исследования: политетрафторэтилен (ПТФЭ) - промышленный продукт (ГОСТ 10007-80), наполнители: шпинель магния, полученная механохимическим синтезом, средний размер частиц 70 нм, удельная поверхность 170 м<sup>2</sup>/г; фторопласт марки Ф - 4МБ с температурой плавления кристаллитов 270-290 °С и плотностью 2,14-2,17 г/см<sup>3</sup> (ТУ 301-05-73-90). Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 10007-80).

Физико-механические свойства ПКМ (предел прочности при растяжении  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$ , модуль упругости) определяли на стандартных образцах (ГОСТ 11262-80). Испытания проводили на разрывной машине "UTS-2" (Германия) при скорости перемещения подвижных захватов

100 мм/мин. Триботехнические характеристики (коэффициент трения, массовую скорость изнашивания) определяли на машине трения СМЦ-2 (схема трения «вал-штулка», нагрузка – 0,45-1 МПа, скорость скольжения - 0,39 м/с). Контртело – стальной вал из стали 45 с твердостью 45-50 HRC и шероховатостью 0,06-0,07 мкм.

Физико-химическое взаимодействие при совмещении ПТФЭ с Ф - 4МБ и НК характеризовали на основании термодинамических параметров: энтальпии плавления и кристаллизации, температуры плавления и кристаллизации на дифференциальном сканирующем калориметре «Shimadzu» (погрешность не более  $\pm 0,1$  %). Образцами служили таблетки диаметром 5 мм, высотой 1мм, полученные холодным прессованием при  $p = 50$  МПа.

Надмолекулярную структуру ПКМ исследовали методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом на микроанализаторе «XL-20 Philips», растровом электронном микроскопе JSM-6480LV фирмы JEOL (Япония), атомно-силовом микроскопе NTEGRA (Россия), ИК-спектрометре FTS 7000 Varian.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования механических и трибологических испытаний ком-позиций на основе ПТФЭ приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1 видно, что введение полимера Ф - 4МБ в ПТФЭ приводит к увеличению предела прочности при растяжении на 10-15 %, относительного удлинения при разрыве в 1,5-2 раза, при этом наблюдается увеличение скорости массового изнашивания ПКМ до 270 раз, что связано, по-видимому, с пластифицирующим действием Ф - 4МБ на ПКМ [2]. Интенсивность изнашивания ПКМ со шпинелями магния мало меняется при повышении нагрузки от 0,45 до 1 МПа, что связано с увеличением твердых, износостойких включений на поверхности трения при росте степени деформации.

Это обеспечивает возможность создания не только износостойких подшипников скольжения, но и надежных и долговечных морозостойких уплотнений с высокой степенью герметичности, перспективных для широкого применения, в том числе в узлах трения машин и механизмов нефтегазовой промышленности.

Таблица 1

## Физико-механические и триботехнические свойства ПКМ

Композит	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$I$ , мг/ч
ПТФЭ	20-22	300-320	78-80
ПТФЭ+1 мас. %Ф-4МБ	21-22	350-360	94-96
ПТФЭ+2 мас. %Ф-4МБ	23-24	530-540	87-87
ПТФЭ+3мас. %Ф-4МБ	23-24	620-630	80-82
ПТФЭ+5мас. %Ф-4МБ	22-23	600-610	70-75
ПТФЭ+2 мас. % НН	17-19	300-310	3,7-4,2
ПТФЭ+5 мас. % НН	15-17	250-270	0,4-0,8
ПТФЭ+2мас. %Ф-4МБ+1мас. %НН	22-23	420-430	3,6-4,0
ПТФЭ+2мас. %Ф-4МБ+2мас. %НН	22-23	390-400	0,6-0,7
ПТФЭ+3мас. %Ф-4МБ+1мас. %НН	24-25	440-450	4,0-4,3
ПТФЭ+3мас. %Ф-4МБ+2мас. %НН	21-22	420-430	1,1-1,3
ПТФЭ+5мас. %Ф-4МБ+1мас. %НН	21-22	420-430	2,3-2,6
ПТФЭ+5мас. %Ф-4МБ+2мас. %НН	21-22	360-370	0,3-0,6

С целью изучения влияния сополимера (Ф-4МБ) на усиление адгезионного взаимодействия в системе ПТФЭ-НН исследованы термодинамические параметры ПКМ методом дифференциальной калориметрии (ДСК).

Результаты термодинамических исследований ПКМ представлены в табл. 2.

Видно, что введение Ф-4МБ только в ПТФЭ, а также в ПКМ состава (ПТФЭ+ НН) сопровождается некоторым снижением температуры плавления и незначительным повышением температуры кристаллизации по сравнению с ненаполненным полимером. Изменение температур плавления и кристаллизации ПКМ состава ПТФЭ+Ф-4МБ свидетельствует о формировании однофазной системы с отличными от исходных компонентов характеристиками [3].

Установлено, что введение Ф-4МБ в систему ПТФЭ-НН приводит к повышению значения энтальпии плавления, следовательно, эта система имеет меньшую подвижность макромолекул при нагревании в силу образования большого количества межмолекулярных связей между полимерной цепочкой и поверхностью частиц нанонаполнителя.

Таблица 2

Зависимость термодинамических характеристик ПКМ  
от концентрации Ф-4МБ и НК

Композит	$C_{\text{Ф-4МБ}}$ , мас. %	$C_{\text{НН}}$ , мас. %	$T_{\text{пл}}$ , К	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$T_{\text{кр}}$ , К	$\Delta H_{\text{кр}}$ , Дж/г
ПТФЭ	-	-	604	17,03	588	22,65
ПТФЭ+Ф-4МБ	2	-	598	23,53	593	28,05
ПТФЭ+Ф-4МБ	3	-	597	25,03	593	31,12
ПТФЭ+Ф-4МБ	5	-	598	23,81	593	33,63
ПТФЭ+Ф-4МБ	10	-	598	23,50	593	27,25
ПТФЭ+НК	-	2	599	19,58	595	23,70
ПТФЭ+Ф-4МБ+ НН	3	1	598	28,37	595	26,02
ПТФЭ+Ф-4МБ+ НН	3	2	597	28,78	595	28,78
ПТФЭ+Ф-4МБ+ НН	5	1	598	25,60	595	28,48
ПТФЭ+Ф-4МБ+ НН	5	2	598	21,40	595	24,68

$C_{\text{Ф-4МБ}}$  - концентрация Ф-4МБ;  $C_{\text{НН}}$  - концентрация шпинели магния;

$T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{кр}}$  - температура плавления и кристаллизации;

$\Delta H_{\text{пл}}$ ,  $\Delta H_{\text{кр}}$  - энтальпии плавления и кристаллизации

Повышение значений температуры и энтальпии кристаллизации свидетельствует о повышении скорости кристаллизации ПТФЭ в присутствии нанонаполнителей. Присутствие второго полимера, близкого по химическому составу к ПТФЭ, ускоряет процессы кристаллизации полимера, видимо вследствие диффузии в межфазном слое.

Для установления влияния наполнителей различной природы на процессы структурообразования в ПТФЭ и, соответственно, на характер изменения свойств, методом электронной микроскопии проведены структурные исследования. Введение полимерного наполнителя привело к формированию структурных элементов, имеющих нечеткие границы, в виде крупных вытянутых сферолитов (рис. 1 б), наблюдается их определенная ориентация, что объясняет увеличение значений относительного удлинения при разрыве. Дополнительное введение в полимерную смесь структурно-активных наночастиц шпинели магния с развитой удельной поверхностью обеспечивает существенное изменение кристаллизации, приведя к образованию различных надмолекулярных структурных элементов в ПТФЭ, имеющих четко выраженные границы (рис. 1 в, г).

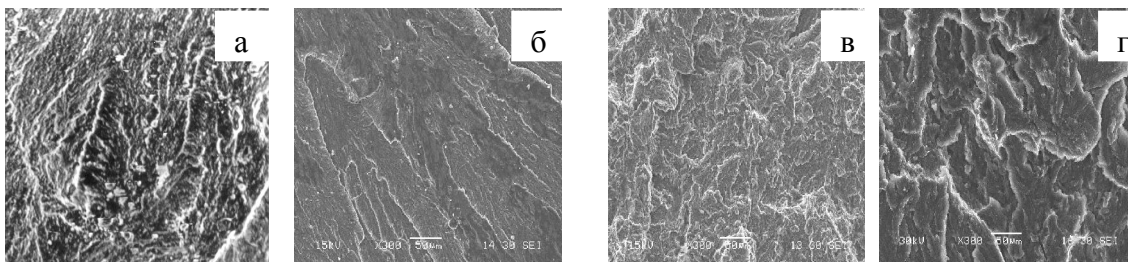


Рисунок 1. Надмолекулярная структура ПКМ:

а) ПТФЭ; б) ПТФЭ +3%Ф-4МБ; в) ПТФЭ +3%Ф-4МБ+ 2% НН;  
 г) ПТФЭ +3%Ф-4МБ+2 % НН (активация 2 мин). Увеличение x300

На микрофотографиях видно, что частицы НН являются центрами кристаллизации, от которых идет рост сферолитных образований. Наблюдается образование двухфазной гетерогенной системы с развитой поверхностью раздела и переходным слоем (рис. 1 г), в котором повышается подвижность элементов надмолекулярной структуры. Благодаря этому увеличивается скорость релаксационных процессов, способствующая уменьшению локальных напряжений в композите, приводящая к увеличению деформационно-прочностных характеристик ПКМ.

С целью изучения механизма трения и изнашивания ПКМ, обусловленного участием наночастиц, проведены структурные исследования поверхностей трения. На рис 2. представлены микрофотографии поверхностей трения композитов на основе смесей фторопластов, модифицированных НН.

Топография поверхности трения ПКМ характеризуется как однородная с мелким бороздчатым рельефом, образованным из агломерированных частиц нанонаполнителя. Бороздки, формируемые при ориентированном движении структурных элементов поверхностного слоя ПКМ, характеризуются незначительной глубиной. Образование подобной структуры композита в процессе трения свидетельствует о стабильной работе трибосопряжения [4]. Увеличение износостойкости ПКМ, содержащих НН (до 270 раз), можно объяснить тем, что частицы наполнителя, концентрируясь на поверхности трения в виде островков формируют кластерные структуры с фрагментами полимера, играющие роль защитного экрана, локализирующего в своем объеме деформации сдвига и предохраняющие поверхностный слой ПКМ от разрушения.

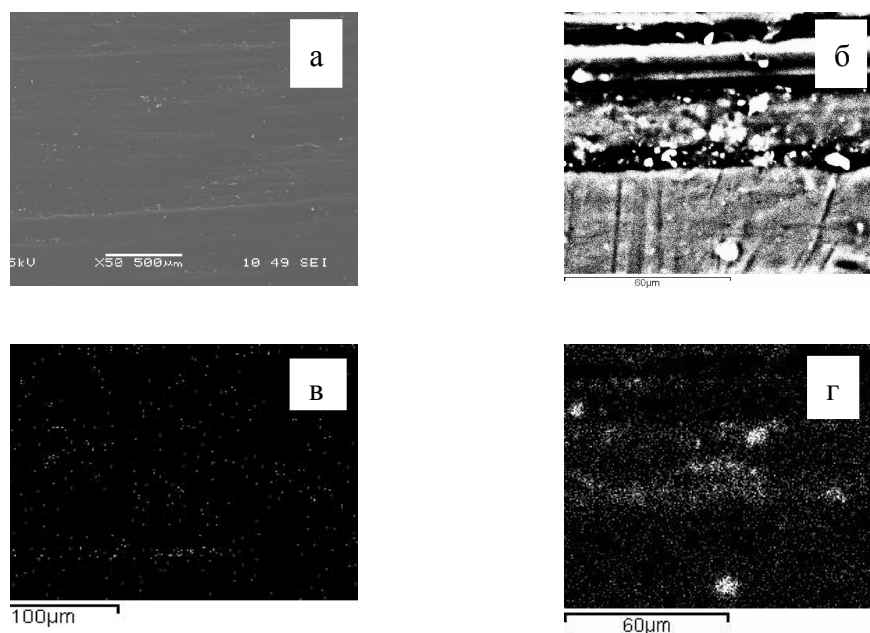


Рисунок 2. Микрофотографии поверхностей ПКМ: а) до трения б) после трения.  
 Растровая картина распределения шпинели магния на поверхности ПКМ  
 (в рентгеновских лучах по магнию): в) до трения; г) после трения

Для подтверждения изменения механизма кристаллизации ПТФЭ, обусловленного участием частиц НН в структурообразование связующего, проведены исследования изображений фазового контраста поверхностей трения образцов методом атомно-силовой микроскопии, которые приведены на рис. 3.

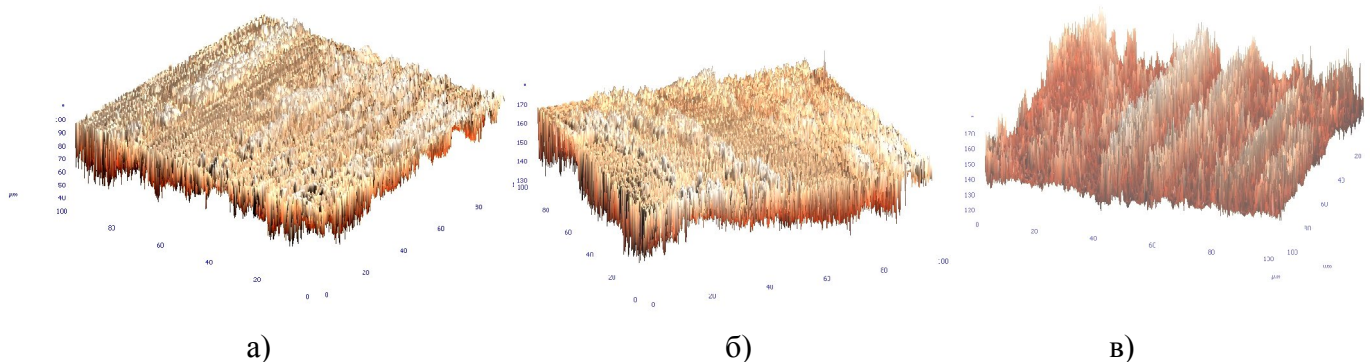


Рисунок 3. Фазовый контраст поверхности трения:

а) ПТФЭ; б) ПТФЭ+Ф-4МБ; в) ПТФЭ+Ф-4МБ+НН.  
 Поле сканирования 100x100 мкм.

Видно, что микрогеометрическая развитость поверхности ПКМ возрастает при наполнении смеси полимеров нанонаполнителем. На изображении фазового

контраста смеси полимеров, содержащего 2 мас. % НН, зарегистрированы контрастные упорядоченные структуры, отсутствующие в исходном полимере. Изменение фазы колебаний соответствует повышению контактной адгезии на локальных участках поверхности ПКМ. Уровень максимального изменения значения фазы колебаний характеризует максимальное изменения в структуре, увеличение плотности упаковки структурных элементов, что приводит к изменению свойств материала.

### **Заключение**

Разработанные материалы характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность. По сравнению с серийными полимерными композитами разработанные композиционные материалы обладают повышенными износостойкостью, прочностью и несущей способностью.

Замена штатных уплотнений и подшипников скольжения на разработанные материалы позволит повысить ресурс узлов трения нефтегазового оборудования и техники за счет улучшения технических характеристик (повышения износостойкости, прочности, морозостойкости), и снижения затрат на эксплуатацию и ремонт.

### **Литература**

1. Шокин Ю.И., Махутов Н.А. Москвичев В.В., Шабанов В.Ф. Проблемы природно-техногенной безопасности регионов Сибири // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. 2000.-№5.-С. 100-114.
2. Краснов А.П., Рашкован И.А., Афоничева О.В. и др. Трибохимические процессы и триботехнические свойства углеродопластиков со стекловолокном и стеклошарами на основе смеси полиамида и полиэтилена // Трение и износ. 2003.-Т. 24.-С. 654-660.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.- 304 с.
4. Кузьмин Н.Н., Шувалов Е.А., Транковская Г.Р., Муравьева Т.И. Методы анализа структур поверхностей, формирующихся при трении // Трение и износ.- 1996. Т.17, № 4.- С.480-487.