

Д. Н. Карпов, О. О. Николаев

ВЛИЯНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА-6

Ключевые слова: полимерные материалы, полиамид-6, модификация полиамида, дисульфид молибдена.

Рассмотрены особенности модификация полиамида 6 добавками на основе дисульфида молибдена, что существенно расширяет область его применения. Однако, при модификации полимеров наряду с изменением целевых свойств полимеров могут корректироваться и другие, порой в негативную сторону. Основной задачей разработчиков композиционных материалов является подбор сбалансированного состава композиции для достижения поставленной цели - получение антифрикционного износостойкого композита. В работе представлен краткий анализ влияния дисульфида молибдена на свойства полимерной композиции в целом на основе литературного обзора публикаций последних 5-7 лет (16 источников, включая перекрестные ссылки), исследовано влияние дисульфида молибдена на физико-механические и технологические свойства полиамида 6. Кроме этого, рассмотрены различные подходы к созданию полимерных композитов. Первоначально был исследован достаточно широкий диапазон концентраций добавки и определялся узкий сектор ее рационального и эффективного использования. На втором этапе исследования был изменен подход к модификации полимера. Применена схема модификации, ориентированная на крупнотоннажное производство полимерных изделий. По результатам предварительных исследований был проанализирован международный опыт в данном направлении. Отмечено, что схожие эффекты наблюдались при создании нанокомпозитов с применением модифицированных образцов дисульфида молибдена, но общее поведение полимерного материала и достигнутые характеристики иные. В рамках работы отмечены сложности в создании композитов на основе дисульфида молибдена при прямом смешении компонентов на двухшнековой смесительной машине и предложен способ их создания с применением концентратов. Выявлены особенности поведения полимерных композиций в областях предельных деформаций, отмечен рост прочности при разрыве и изменение характера разрушений, сделаны предположения об их природе. Отмечено, что зона предельных деформаций может стать предметом дальнейших исследований и представляет интерес в свете формирования высокоориентированных состояний полимерных композиций полиамида-6.

D. N. Karpov, O. O. Nikolaev

THE EFFECT OF MOLYBDENUM DISULFIDE ON THE PHYSICAL, MECHANICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE-6

Keywords: polymer materials, polyamide-6, polyamide modification, molybdenum disulfide.

The article considers the features of polyamide 6 modification with additives based on molybdenum disulfide, which significantly expands the scope of its application. However, when modifying polymers, along with changing the target properties of polymers, others can also be adjusted, sometimes in a negative direction. The main task of composite material developers is to select a balanced composition of the composition to achieve the goal - to obtain an antifriction wear-resistant composite. The paper presents a brief analysis of the effect of molybdenum disulfide on the properties of the polymer composition as a whole based on a literature review of publications over the past 5-7 years (16 sources, including cross-references), the effect of molybdenum disulfide on the physicomaterial and technological properties of polyamide 6 is studied. In addition, various approaches to the creation of polymer composites are considered. Initially, a fairly wide range of additive concentrations was studied and a narrow sector of its rational and effective use was determined. At the second stage of the study, the approach to polymer modification was changed. A modification scheme focused on large-scale production of polymer products was used. Based on the results of preliminary studies, international experience in this area was analyzed. It was noted that similar effects were observed when creating nanocomposites using modified molybdenum disulfide samples, but the general behavior of the polymer material and the achieved characteristics are different. Within the framework of the work, difficulties in creating composites based on molybdenum disulfide with direct mixing of components on a twin-screw mixing machine were noted and a method for their creation using concentrates was proposed. The features of the behavior of polymer compositions in the areas of ultimate deformations were revealed, an increase in tensile strength and a change in the nature of destruction were noted, and assumptions were made about their nature. It was noted that the zone of ultimate deformations can become the subject of further research and is of interest in light of the formation of highly oriented states of polyamide-6 polymer compositions.

Введение

Широкое многообразие полимерных материалов открывает большие возможности при конструировании изделий различного назначения. При этом каждое проектируемое изделие должно отвечать конкретным требованиям, предъявляемых к нему. Нередки случаи, когда подобрать полимерный материал из промышленно выпускаемых под заданные усло-

вия не удастся. В таких ситуациях модификация традиционных материалов специальными добавками и наполнителями позволяет решить эту задачу.

В настоящее время разработаны общие подходы и предложены типовые решения для целевой модификации свойств полимерных материалов. Это позволяет улучшить конкретную характеристику полимерного материала без существенной потери прочих свойств.

Например, для изменения фрикционных характеристик полимерных материалов широко применяются такие добавки, как графит, дисульфид молибдена, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, силиконовые масла и пр. Использование модифицированного ПА-6 в паре трения с металлом также получило широкое распространение [1].

В рамках данного исследования изучалось применение дисульфида молибдена в композициях полиамида 6.

Дисульфид молибдена (MoS_2), как и графит, является материалом со слоистой структурой, где каждый слой MoS_2 состоит из стопок S–Mo–S толщиной в три атома, а отдельные двумерные (2D) слои связаны посредством Ван-дер-Ваальсового взаимодействия [2]. Слабые силы между прослойками дисульфида молибдена способствуют легкому скольжению по направлению приложенной нагрузки, что приводит к минимальному трению [3]. Благодаря этому MoS_2 применяется в качестве твердого смазочного материала, а также как антифрикционный наполнитель в полимерах [4], значительно повышающий износостойкость композиций [5].

Согласно исследованиям, композиты ПА6/ MoS_2 демонстрируют более низкую скорость износа и лучшую долговечность изделий в условиях сухого трения по сравнению с не модифицированным ПА-6 [6].

Несмотря на ряд преимуществ MoS_2 , введение графита в полимерную матрицу ПА-6 предпочтительней из-за более высокой стойкости к задирам и пониженного коэффициента трения [7].

В то же время MoS_2 действует в парах трения как смазка даже при высоких температурах, когда традиционные жидкие смазки не справляются [8].

Термическая стабильность композитов ПА-6/ mMoS_2 также незначительно улучшается. Предел прочности при разрыве, модуль Юнга и модуль упругости увеличиваются по сравнению с исходным ПА-6 [9].

Некоторые слоистые наполнители повышают способность материала выдерживать высокие температуры без потери механической целостности. Это особенно полезно в ситуациях, где компоненты подвергаются высокому трению и нагреву, например, в автомобильных комплектующих и промышленных деталях оборудования, а также при ультразвуковой сварке полимерных заготовок [10]. Увеличенная теплопроводность, обеспечиваемая MoS_2 , также помогает рассеивать тепло, снижая риск термической деградации [11]. Было отмечено, что наноразмерный MoS_2 и в матрице ПММА значительно увеличивает термическую стабильность композита [12].

Улучшенные показатели механической износостойкости и термической стабильности композитов ПА-6/ MoS_2 позволяют рекомендовать их к использованию в самых разных отраслях:

- Автомобильные детали: шестерни, подшипники и втулки, где критически важны снижение трения и износа.

- Промышленное оборудование: такие компоненты, как ролики и кулачки, которые подвергаются постоянному износу.

- Авиакосмическая промышленность: где материалы должны выдерживать высокие механические нагрузки при повышенных температурах.

Общая методология исследования

Таким образом, положительное влияние дисульфида молибдена на фрикционные свойства полимерных материалов описано в литературе. Однако при введении данной добавки изменяются и другие характеристики полимерных композиций, например, прочностные показатели. Целью данной работы было исследование влияния дисульфида молибдена на физико-механические характеристики ПА-6. Понимание этого влияния расширит возможности применения данного композита.

Материалы. В ходе работы применялись следующие материалы:

Базовые материалы.

1. Полиамид-6 (ПА-6) ТУ РБ 500048054.037-2002 (компания изготовитель ОАО «Гродно Азот», Беларусь), (технические характеристики представлены в таблице 1);
2. Полиамид-6 (ПА-6) Волгамид F34 пищевой ТУ 2224-040-00205311-08 (КуйбышевАзот, Россия).

Модифицирующие добавки.

1. Дисульфид молибдена ДМИ-7, ТУ 48-19-133-90(Россия), (технические характеристики представлены в таблице 2);
2. Термостабилизатор Irganox 1098 CAS №: 23128-74-7 (компания изготовитель BASF, Германия);
3. Термостабилизатор Songnox 1680 CAS №: 31570-04-4 Songwon Industrial Co., Ltd. (Корея).

Таблица 1 – Свойства полиамида 6 (пищ.) производства Гродно (ОАО «Гродно Азот»)

Table 1 – Properties of polyamide 6 (food grade) produced in Grodno (JSC “Grodno Azot”)

Наименование показателей	Значение
Внешний вид и цвет	Гранулы натур. цвета
Размер гранул (длина/диаметр), мм	2,2/2,3
Относительная вязкость (серная кислота $96 \pm 0,15\%$, $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$), отн. ед.	3,31
Массовая доля воды, (ГОСТ 14870, метод в шкафу), %	0,04
Массовая доля экстрагируемых веществ, (аппарат Сокслета), %	0,5
Количество гранул с инородными точечными включениями на 100г продукта, шт.	0
Количество окисленных гранул, во всех отобранных для анализа пробах (весом $2,0 \pm 0,01\text{ кг}$), шт.	0
Объёмная (насыпная) плотность, г/см ³	0,63

Таблица 2 – Свойства дисульфида молибдена марки ДМИ-7**Table 2 – Properties of molybdenum disulfide of DMI-7 grade**

Наименование показателей	Значение
Средний размер частиц D(50), мкм	2,3
Массовая доля основного вещества (MoS ₂), %, не менее	98,0
Массовая доля молибдена окисленного, %, не более	0,09
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,25
Массовая доля SiO ₂ , %, не более	0,02
Массовая доля влаги, %, не более	0,5
Массовая доля нерастворимых веществ, %, не более	0,5
Дисперсность до 7 микрон, %, не менее	98

Методы изготовления композиций и образцов

Для приготовления полимерных композиций с различным содержанием модифицирующей добавки использовались разные подходы: прямой ввод добавки при двухшнековом компаундировании и ввод добавки в виде концентрата на базе того же полимера. Существенные сложности точного дозирования и равномерного распределения целевой добавки, особенно при концентрациях менее 0.5% потребовали разработки 10% концентрата целевой добавки (дисульфид молибдена) (КДМ) на базе основного материала.

Рецептура концентрата, масс.ч.: полиамид 6 – 89,6, термостабилизатор Irganox 1098 – 0.2, термостабилизатор Songnox 1680 – 0.2, дисульфид молибдена ДМИ-7 – 10.

Технологическая линия для приготовления концентрата с помощью лабораторного двухшнекового экструдера Labtech LTE-20 представлена на рис. 1.

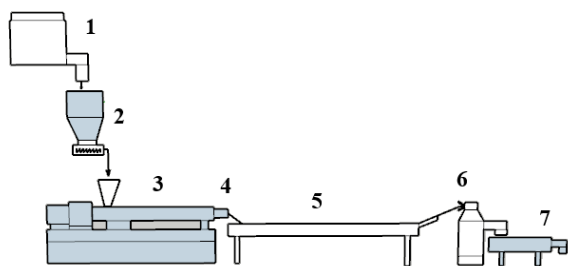


Рис. 1 – Схема приготовления концентрата дисульфида молибдена (КДМ): 1 — смеситель; 2 — дозатор; 3 — двухшнековый экструдер; 4 — гранулирующая головка; 5 — ванна охлаждения; 6 — режущее устройство; 7 — классификатор

Fig. 1 – Scheme of preparation of molybdenum disulfide concentrate (MDC): 1 - mixer; 2 - doser; 3 - twin-screw extruder; 4 - pelletizing head; 5 - cooling bath; 6 - cutting device; 7 - classifier

Изготовление образцов для физико-механических испытаний выполнялось методом литья под давлением на термопластавтомате (ТПА) Minijet mj35 (CHEN HSONG, Китай) при рекомендуемых производителем полимера (ОАО «Гродно Азот») температурах переработки 260-280 °С и температуре пресс-формы 50°С. Также производилась предварительная сушка полимера при температуре 80 °С в течении 2 часов, согласно техническому листу.

Изготавливалась серия по 20 стандартных образцов для каждой концентрации добавки. Образцы переходных режимов в анализе не использовались. Образцы для физико-механических исследований соответствовали ГОСТ 11262-80 тип 1. Форма для получения образцов методом литья под давлением изготовлена с учетом требований стандарта ISO 294-1 [13].

Методы исследования. Физико-механические испытания проводили с использованием универсальной разрывной испытательной машины HORIZON 5ST (Tinius Olsen, Англия). Испытания проводились согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Оценка давления и температуры расплава осуществлялась путем сбора производственных параметров с контролеров технологических машин.

Зависимость давления литья от содержания целевой добавки определялась на термопластавтомате (ТПА) Minijet mj35 (CHEN HSONG, Китай).

Изменение давления расплава определялось с применением установки фильтр теста Labtech MP030 (Тайвань). С дифференциальным датчиком давления без фильтрующих сеток для обеспечения свободного прохождения расплава через экструдер.

Экспериментальная часть

Исследование влияния дисульфида молибдена на свойства полиамида 6 проводилось в два этапа.

На первом этапе анализировали широкий диапазон концентраций вводимой добавки от 0,5 до 5 % масс. Поскольку введение данной добавки при одношнековой пластикации проблематично, использовался двухшнековый экструдер. В качестве основного сырья использовался порошкообразный полиамид -6 марки F34. Этот этап исследования позволил составить общее представление об изменении физико-механических, эксплуатационных и технологических свойств композиции.

На втором этапе исследования выполнялся анализ свойств композиций с содержанием целевой добавки (дисульфид молибдена) от 0,05 до 0.5% масс. Более того, на этом этапе моделировалось промышленное применение такого рода добавок. А именно, модификация гранулированного полиамида 6 с применением концентратов, реализуемая в типовых технологических процессах с использованием одношнековой пластикации (литье под давлением, экструзия и пр.) без использования дорогостоящих двухшнековых компаундеров. Такой подход кардинально упрощает технологическое оснащение производственных линий и применим в крупнотоннажном производстве.

Обсуждение результатов исследования

Исследования физико-механических свойств полиамида 6 при применении модифицирующей добавки (дисульфида молибдена) в широком диапазоне концентраций выявило аномальный рост прочности при разрыве (более 20%) и относительного удлинения при разрыве (более 24%) при испытании образцов на растяжение. Рост физико-механических характеристик наблюдался практически во всем диапазоне концентрации модифицирующей добавки.

Более глубокий анализ мировой практики в данном направлении показал, что ряду китайских исследователей при создании нанокомпозитов на основе дисульфида молибдена также удалось отметить рост прочностных характеристик [11]. При этом следует отметить, что эффект роста прочностных характеристик наблюдался при вдвое больших концентрациях модифицированного дисульфида молибдена. Кроме этого, такой показатель как относительное удлинение при разрыве более чем на порядок ниже, достигнутого нами, наблюдался иной характер разрушения образцов. Аналогичные результаты можно увидеть при введении MoS_2 в полистирол в концентрации менее 0,05% [14].

На втором этапе исследования были проанализированы прочностные характеристики композиций, полученных с применением концентратов в узком диапазоне концентраций целевой добавки (от 0,05 до 0,5% масс.). Результаты испытания образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики композиций полиамида 6 и дисульфида молибдена (КДМ)

Table 3 – Physical and mechanical characteristics of polyamide 6 and molybdenum disulfide (MDM) compositions

№	Наименование показателей	Содержание дисульфида молибдена масс., %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, при разрыве, %
			Метод испытаний ГОСТ 11262-80	
1	ПА-6	0	57,2±4,3	153,0±14,5
2	ПА-6 +0,5% КДМ	0.05	79,2±5,26	201±9,5
3	ПА-6 +1,0% КДМ	0.1	81,3±4,2	206±8,4
4	ПА-6 +2,0% КДМ	0.2	81,1±1,9	206±5,8
5	ПА-6 +3,0% КДМ	0.3	80,6±5,0	208±9,4
6	ПА-6 +5,0% КДМ	0.5	79,3±0,3	203±5,7

Следует отметить, что при введении в исходный полиамид-6 дисульфида молибдена в концентрациях 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5% (в пересчёте на концентрацию MoS_2) во всех случаях повышаются прочность при разрыве и относительное удлинение. Значение прочности увеличивается на 20-40%, параметр относительного удлинения увеличивается на 24-35%.

При этом не отмечается аддитивной зависимости свойств от концентрации модифицирующей добавки. Уже при концентрации MoS_2 0.1% достигается максимум прочностных характеристик. Дальнейшее увеличение содержания добавки не изменяет свойств, но сильно сказывается на стабильности технологических процессов, например, при экструзии (снижение каркаемости экструдата, обрыв стренги, повышенное выделение летучих веществ из атмосферных зон).

Также следует отметить сам характер разрушения образцов при испытаниях. Графики деформации при растяжении образцов представлены на рисунке 2.

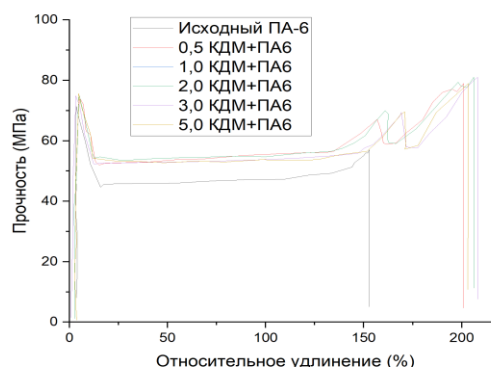


Рис. 2 – Кривые разрушения образцов при растяжении

Fig. 2 – Fracture curves of tensile specimens

Очевидно, что все модифицированные образцы имеют определенную отличительную особенность поведения при разрушении. Модифицированный полиамид при растяжении до значений относительного удлинения 150% ведёт себя так же, как и исходный, однако в конце зоны пластической деформации образца наблюдается двойная зона набора прочности. Такое поведение возможно при смене механизмов деформирования-ориентации в структуре полимера. Это может быть связано с влиянием MoS_2 на трибологические свойства полиамида и, как следствие, их воздействием на ориентационные процессы в полимере. Схожий эффект увеличения прочности имеют полимерные плёнки и волокна, при многократной вытяжке при повышенных температурах [15].

Так же стоит отметить, что на конечные свойства изделия влияет молекулярная ориентация полимера на которую непосредственно воздействует метод изготовления (литьё под давлением, либо экструзия) [16].

При одношнековой экструзии композиций с MoS_2 не отмечено существенного влияния на давление расплава, это может быть связано с низкими скоростями сдвига и относительно небольшим сдвигом в целом. При изготовлении образцов методом литья под давлением давление расплава незначительно растёт, при концентрациях MoS_2 от 0,05 до 0,2%.

При наработке концентрата дисульфида молибдена (10% MoS₂) и композиций (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0% MoS₂) на двухшнековом экструдере отмечена пульсация стренг при небольших концентрациях, что говорит о нестабильности технологического процесса. При увеличении концентрации до 5% и 10% процесс стабилизируется.

Краткие выводы:

1. Экспериментально показано влияние MoS₂ на физико-механические свойства полиамида-6. Наблюдается увеличение прочностных характеристик на 20% и более даже при малых концентрациях MoS₂. Пик изменения прочностных характеристик наблюдается при содержании MoS₂ 0,1%. Существенного увеличения прочностных характеристик при росте концентрации добавки не наблюдается.

2. Отмечено изменение поведения материала при деформациях близких к пределу прочности при разрыве. Поскольку область предельных деформаций является крайне интересной в свете формирования высокоориентированных полимерных структур, то для понимания механизмов деформирования, имеющих место в данном композите, требуется проведение дополнительного исследования.

Работа выполнялась на базе и при технической поддержке НПФ «БАРС-2» (Россия, г. Санкт-Петербург).

Литература

1. M. Chernets, S. Shil'ko, A. Kornienko, M. Pashechko, *Journal of Friction and Wear*, **44**, 2, 76-86, (2023). DOI:10.3103/S1068366623020034.
2. I. Song, C. Park, H.C. Choi, *RSC Adv.*, **5**, 10, Article 7495 (2015). DOI:10.1039/c4ra11852a.
3. M. John, P.L. Menezes, *Materials*, **14**, 19, Article 5588 (2021). DOI:10.3390/ma14195588.
4. E. Basavaraj, B. Ramaraj, J.-H. Lee, Siddaramaiah, *Materials Chemistry and Physics*, **138**, 2-3, 658-665 (2013). DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.12.035.
5. V. Rodriguez, J. Sukumaran, P. De Baets, W. Ost, Y.P. Delgado, M. Ando, *Mechanical Engineering Letters*, **5**, 68-80 (2011).
6. J. Bai, J. Song, J. Wei, *Journal of Materials Processing Tech.*, **264**, 382-388 (2019). DOI:10.1016/j.jmatprotec.2018.09.026.
7. V. Biryukov, A. Yakubovsky, *E3S Web of Conf.*, **458**, Article 02018 (2023). DOI:10.1051/e3sconf/202345802018.
8. M.R. Vazirisereshk, A. Martini, D.A. Strubbe, M.Z. Baykara, *Lubricants*, **7**, 57, 1-35 (2019). DOI:10.3390/lubricants7070057.
9. H.X. Zhang, J.Y. Park, D.E. Lee, K.B. Yoon, *Polymer Bulletin*, **79**, 12, 10639-10652 (2022). DOI:10.1007/s00289-021-04068-z.
10. X. Tan, Q. Zhi, Y. Li, Y. Chen, Y. Hu, Y. Chen, X. Shi, H. Wu, *Journal of Materials Research and Technology*, **29**, 2857-2867 (2024). DOI:10.1016/j.jmrt.2024.02.054.
11. X. Wang, E. Naderi Kalali, D. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, Article 24112 (2015). DOI:10.1039/c5ta06071k.
12. Z. Matusinovic, R. Shukla, E. Manias, C. G. Hogshead, C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 2481-2486 (2012). DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.004.
13. ISO 294-1, *Plastics — Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials*, Edition 2 (2017).
14. C. Rodriguez, M. Nunes, P. Garcia, G. Fachine, *Polymer Testing*, **93**, Article 106882 (2021). DOI:10.1016/j.polymertesting.2020.106882.
15. I.V. Tyun'kin, S.L. Bazhenov, A.V. Efimov, A.S. Kechev'yan, S.A. Timan, *Polymer Science Series A*, **53**, 8, 715-726 (2011). DOI:10.1134/S0965545X11080116.
16. J. Sukumaran, R. Keresztes, G. Kalácska, H. Almaliki, P. D. Neis, P. De Baets, *Hindawi, Advances in Tribology*, **2017**, Article 1035017 (2017). DOI:10.1155/2017/1035017.

References

© Д. Н. Карпов - аспирант, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия, deepd@rambler.ru; О. О. Николаев – канд. техн. наук, доцент кафедры Оборудования и робототехники переработки пластмасс, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), oleg1201@yandex.ru.

© D. N. Karpov – PhD-student, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia, deepd@rambler.ru; O. O. Nikolaev – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Equipment and Robotechnics of Plastics Processing, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), oleg1201@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 18.12.24.

Дата принятия рукописи в печать – 24.02.25.