

Кабат О. С., Сытар В. И., Митрохин А. А.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет». Украина, г. Днепр

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ ТРЕНИЯ

Современное развитие промышленности затруднено без использования качественно новых материалов специального назначения для изготовления деталей машин и механизмов, выдерживающие высокий уровень нагрузок и температур в узлах трения работающих без смазывания. Одними из таких материалов являются ароматические полиамиды, детали из которых могут эксплуатироваться при температурах до 280 °С в режимах статических и динамических нагрузок. С целью улучшения уровня свойств ароматический полиамид наполняли кремнеземами различных модификаций. Что привело к увеличению его тепло- и термостойкости до 300 и 375 °С соответственно. Прочностные показатели разработанных композитов на 10–15% превосходят исходный полимер, а по триботехническим находятся на уровне лучших иностранных аналогов, способных работать при трении без смазывания в узлах машин и механизмов с высоким уровнем нагрузок и температур.

Ключевые слова: термостойкие материалы; ароматический полиамид; кремнеземы; методика изготовления, физико-механические и теплофизические свойства; трение и износ.

Введение

Интенсивное развитие промышленности невозможно без прогресса в наукоемких отраслях таких как: судостроение и космической отрасли. В последнее время значительные успехи в развитии этих отраслей достигнуты за счет использования качественно новых материалов специального назначения для изготовления деталей машин и механизмов, работающих при высоком уровне нагрузок, температур и скоростей скольжения, в агрессивных средах при использовании смазывающе-охлаждающих жидкостей и без них.

Одним из таких материалов являются полимеры и композиты на их основе. К основным их преимуществам следует отнести невысокую плотность (что приводит к значительному снижению материалоемкости машин и механизмов, в которых их используют), малую себестоимость, высокую стойкость к действию агрессивных сред, возможность работы в узлах трения без смазывания или в режиме ограниченной смазки. К недостаткам полимеров относится их сравнительно невысокий уровень физико-механических и теплофизических свойств, что ограничивает их применение в качестве материалов для изготовления деталей узлов машин и механизмов, находящихся под действием высокого уровня нагрузок и температур. Однако известен [1–3] ряд термостойких жесткоцепных поли-

меров, которые по своим теплофизическим свойствам значительно превосходят большинство полимеров, а по физико-механическим приближаются к низкоуглеродистым сталям. К такого рода полимеров можно отнести ароматические полиамиды, термостойкость которых достигает 350 °С, а прочность при сжатии 240 МПа. Детали из этих полимеров могут эксплуатироваться при температурах до 280 °С без существенного ухудшения эксплуатационных свойств. Поэтому применение таких материалов в судостроении и космической технике для изготовления деталей работающих в экстремальных условиях является актуальной задачей.

К недостаткам ароматических полиамидов стоит отнести сравнительно высокую себестоимость изготовления деталей из них. Этот недостаток устраняется за счет введения в состав полимера дешевых наполнителей способных улучшить или сохранить теплофизические и физико-механические свойства на уровне исходного полимера, повысить его триботехнические свойства, при этом значительно уменьшив стоимость.

Известны полимерные композиционные материалы на основе ароматических полиамидов, содержащие в своем составе дешевые и недефицитные наполнители, которые значительно улучшают их уровень триботехнических свойств [4, 5]. Однако низкий уровень прочностных показателей дан-

ных материалов ограничивает их применение для изготовления деталей, работающих в тяжело нагруженных узлах машин и механизмов. Поэтому актуальной задачей является разработка термостойких полимерных композиционных материалов триботехнического назначения на основе ароматического полиамида с высоким уровнем физико-механических свойств.

В качестве наполнителей, позволяющих решить эту задачу можно использовать недорогие и дефицитные материалы на основе диоксидов кремния (кремнеземы). Благодаря развитой поверхности до 380 м²/г и активным «силанольным группам» в их составе данные наполнители способны усиливать полимерную матрицу за счет физического или химического взаимодействия с молекулами полимера при переработке в изделие.

Объекты исследований

В качестве полимерной основы выбран ароматический полиамид марки фенилон С2. Этот материал является сополимером полимета- и полипарафениленизофталамида. В исходном состоянии представляет собой высокодисперсный порошок светло-коричневого цвета с основным размером частичек лежащим в интервале 20–40 мкм. Данная полимерная матрица обладает высоким уровнем тепло- и термостойкости до 290 и 350 °С соответственно и прочности до 240 МПа.

В качестве наполнителей выбраны дисперсные кремнеземы различных модификаций. К ним относятся: гидратированный диоксид кремния (белая сажа); пирогенный диоксид кремния (аэросил); обезвоженный и измельченный гель кремниевой кислоты (силикагель). Характеристики исследуемых кремнеземов приведены в таблице 1.

Методика получения полимерных композитов

Совмещение полимерной матрицы и кремнеземов проводили путем их перемешивания на высокоскоростной мешалке. Полученные полимерные композиции таблетировали при давлениях необходимых для получения плотных таблеток. Затем высушивали в сушильном шкафу до достижения их постоянной массы и помещали в пресс-форму, предварительно нагретую до температуры 290 °С. Прессование проводили при температуре 340 °С и давлении 40 МПа. Охлаждение образцов в пресс-форме проводили под давлением 40 МПа и извлекали при температуре 200 °С. Для прессования использовали формы для прямого прессования с индивидуальным обогревом.

Результаты исследований

При получении наполненных полимерных композиционных материалов, в большинстве случаев, возникает проблема, связанная со сложностью равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. Это приводит к значительному ухудшению качества изделий, полученных из данных материалов. Смешение исходных компонентов для получения полимерных композиций на основе ароматического полиамида и дисперсных кремнеземов проводили на лабораторной высокоскоростной механической мешалке со сложной формой лопастей, что позволяет получить полимерную композицию с равномерно распределенным наполнителем в полимере. Степень равномерности его распределения оценивали по значениям коэффициента неоднородности (V_c) методами математической статистики [8, 9] по следующей формуле:

$$V_c = \frac{100}{H} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - H)^2}{n - 1}}, \quad (1)$$

Таблица 1

Характеристика исследуемых кремнеземов [6, 7]

| Название | Марка | Средний размер элементарных частичек, нм | Удельная поверхность, м ² /г | Содержание компонентов | | |
|------------|--------|--|---|---|--------------------|------------------|
| | | | | SiO ₂ (после прокал. не менее) | примеси (не более) | влага (не более) |
| Белая сажа | БС-120 | 19–27 | 120±20 | 90,5 | 3,0 | 6,5 |
| Аэросил | А-380 | 5–15 | 380±20 | 99,9 | 0,1 | 1,5 |
| Силикагель | КСКГ * | 7–10 мкм | – | 91,5 | 3,0 | 5,5 |

* силикагель КСКГ измельчали до размеров 7–10 мкм

где c_i – концентрация одного из компонентов в пробах; H – концентрация этого же компонента при идеальном распределении; n – общее количество проб.

При идеальном перемешивании коэффициент V_c стремится к нулю. Следовательно, чем меньше значения коэффициента неоднородности, тем лучше распределение наполнителей в полимере.

Степень равномерности распределения наполнителя в исходном полимере зависит не только от конструкции мешалки, а и от времени перемешивания. Для установления оптимального времени перемешивания исследуемых композиций на лабораторной мешалке провели серию экспериментов, результаты которых представлены на рисунке 1. Для проведения экспериментов выбраны композиции с максимальным исследуемым содержанием наполнителя в полимере – 20% масс.

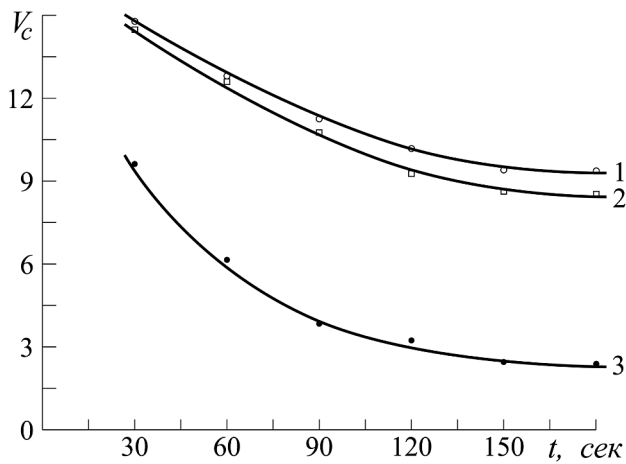
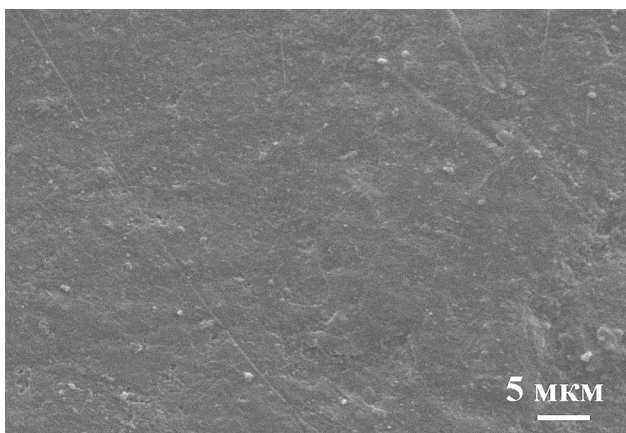


Рис. 1. Зависимость коэффициента неоднородности (V_c) от времени перемешивания (t) композитов на основе ароматического полиамида и кремнезёмов: 1 – белая сажа; 2 – аэросил; 3 – силикагель

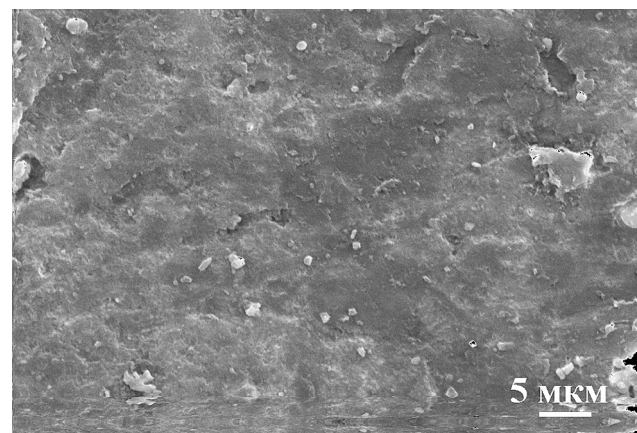
Как следует из приведенных результатов исследований при перемешивании композиций в течение 120 секунд их коэффициенты неоднородности имеют достаточно высокие значения, что говорит о неудовлетворительном распределении наполнителя в полимере. При увеличении времени перемешивания до 150 секунд, значения коэффициента неоднородности композиций стабилизируются на минимальном уровне и практически от него не зависят. Это свидетельствует о достижении оптимальной продолжительности перемешивания для исследуемых композитов. Значение коэффициента неоднородности для композиций с силикагелем составляет 2,3–2,5, что свидетельствует о достаточно высокой степени равномерности распределения наполнителя в полимере, при которой свойства полученных композитов не будут ухудшаться вследствие некачественного перемешивания исходных компонентов. Для композиций с белой сажей и аэросилом коэффициенты неоднородности имеют достаточно высокие значения, что свидетельствует о невысокой степени их распределения в полимере. Сложности распределения белой сажи и аэросила в полиамиде связаны с тем, что исходные наноразмерные частицы наполнителя за счет больших значений поверхностной энергии создают агломераты различных размеров и форм (рисунок 2, б). Разрушение и равномерное распределение таких агломератов в объеме полимерной матрицы по приведенной классической методике получения полимерных композитов на основе ароматических полиамидов затруднено.

Представляет значительный интерес исследование механических характеристик разработанных полимерных композитов.

Детали, работающие в тяжело нагруженных узлах машин и механизмов, воспринимают различного рода нагрузки вызывающие сжимающие, рас-



а



б

Рис. 2. Микрометрические снимки поверхностей (а) исходного ароматического полиамида и (б) полимерного композиционного материала на основе ароматического полиамида и белой сажи

тягивающие и изгибающие напряжения. Которые при достижении определенных значений приводят к необратимой деформации или разрушению. Для нахождения этих значений нами проведены физико-механические исследования разработанных полимерных композиционных материалов.

Как следует из результатов исследований (рисунок 3, а), максимальные напряжения при пределе текучести при сжатии полимерных композиционных материалов достигают 278 МПа. При этом для всех исследуемых композитов оптимальные значения данного параметра наблюдаются при содержании наполнителя 2–5% в полимере. Дальнейшее увеличение концентрации кремнезема в полимере приводит к уменьшению значений напряжения при пределе текучести при сжатии. Для композитов с белой сажой и аэросилом характерно более резкое уменьшение данного параметра при увеличении содержания наполнителей в полимере с 3 до 20%, чем у композитов с силикагелем. Это является следствием того, что при увеличении содержания наноразмерного наполнителя в полимере ухудшается его равномерность распределения в матрице, что приводит к уменьшению уровня свойств полученных композитов. Следует отметить, что для композитов с микрометрическим наполнителем (силикагель) также характерно уменьшение напряжения при пределе текучести при сжатии при увеличении концентрации наполнителя с 3 до 20%, однако этот параметр, даже при максимальном содержании наполнителя, имеет большие значения, чем у исходного ароматического полиамида.

Одной из основных физико-механических характеристик материалов, работающих в тяжело нагруженных узлах машин и механизмов, является модуль упругости. Это величина, которая характеризует свойства материала сопротивляться сжатию, растяжению или изгибу при упругой деформации.

Материалы с большим модулем упругости значительно меньше деформируются при приложении нагрузки, что позволяет сохранить геометрические параметры узла, в котором они работают, в допустимом интервале. Разработанные нами полимерные композиционные материалы имеют модуль упругости, превышающий большинство промышленно применяемых полимерных композиционных материалов (рисунок 3, б).

Его значения возрастают с увеличением содержания кремнеземных наполнителей в полимере в исследуемой области концентраций до 4000 МПа. При этом интенсивность увеличения модуля упругости разработанных полимерных композиционных материалов в области содержания наполнителя от 0 до 3% масс. значительно более высокая, чем при больших концентрациях.

Исходя из результатов, физико-механических исследований разработанных полимерных композиционных материалов, можно сделать вывод, что введение кремнезема в ароматический полиамид увеличивает прочностные свойства полученных композитов в сравнении с исходным полимером. При этом наблюдается максимальный экстремум свойств в области 2–5% масс. содержания наполнителя в полимере.

Разработанные материалы являются полимерными композитами с высоким уровнем тепло- и термостойкости. Известно [10], что данные характеристики определяют максимальную температуру эксплуатации деталей машин и механизмов, которые изготавливаются из исследуемых материалов. В таблице 2 приведены значения тепло- и термостойкости полимерных композитов на основе ароматического полиамида и кремнезема.

Как следует из результатов, приведенных в таблице, введение кремнезема способствует увеличению тепло- и термостойкости полимерных компо-

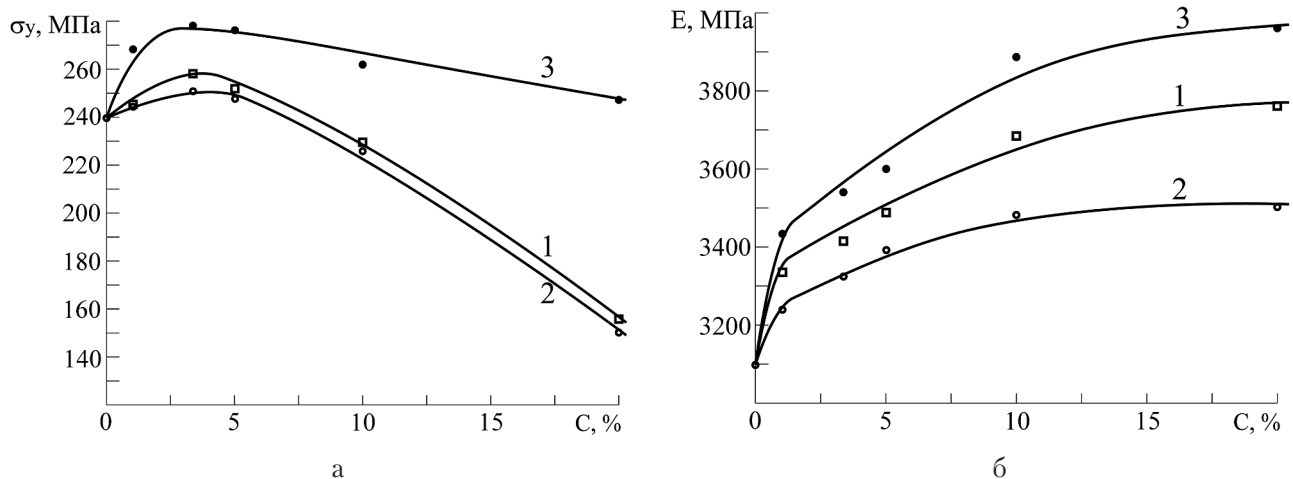


Рис. 3. Концентрационные зависимости (а) напряжения при пределе текучести при сжатии (σ_y) и (б) модуля упругости (E) композитов ароматический полиамид + кремнеземы: 1 – белая сажа; 2 – аэросил; 3 – силикагель

Значения тепло- и термостойкости ароматического полиамида и полимерных композиционных материалов на его основе

| Композиция | Содержание наполнителя, % масс. | Теплостойкость, °С | Термостойкость, °С |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| Ароматический полиамид | 0 | 290 | 350 |
| Ароматический полиамид + белая сажа | 1 | 291 | 356 |
| | 3 | 293 | 358 |
| | 5 | 294 | 360 |
| | 10 | 296 | 365 |
| | 20 | 298 | 379 |
| Ароматический полиамид + аэросил | 1 | 291 | 352 |
| | 3 | 292 | 353 |
| | 5 | 293 | 359 |
| | 10 | 295 | 370 |
| | 20 | 296 | 373 |
| Ароматический полиамид + силикагель | 1 | 291 | 355 |
| | 3 | 293 | 358 |
| | 5 | 294 | 361 |
| | 10 | 297 | 369 |
| | 20 | 299 | 375 |

зитов в сравнении с исходным полимером. Наиболее высокими значениями этих параметров обладают композиты с белой сажей и силикагелем. Их теплостойкость и термостойкость доходят до 299 и 379 °С соответственно.

Увеличение физико-механических и теплофизических свойств разработанных композитов связано с усиливающим действием кремнезема на исходный полимер, что объясняется химическим и физическим взаимодействием развитой активной поверхности наполнителя с молекулами полимера при переработке его в изделия. Это обусловлено образованием высокоориентированных слоев полимера на развитой поверхности наполнителя, подвижность которых при повышении температуры значительно меньше, чем у исходного полимера и образованием водородных связей между молекулами полимера и наполнителем.

Для подтверждения данного предположения проведены ИК-спектроскопические исследования разработанных композитов. В результате их анализа установлено, что в композитах с кремнеземами наблюдается полоса, характерная для колебаний свободных групп ОН при 3610 см^{-1} и широкая полоса при 3400 см^{-1} , обусловленная межмолекулярной связью ОН. Интенсивность этой полосы в компо-

зитах с белой сажей и силикагелем выше, чем в композитах с аэросилом. Что свидетельствует об образовании большего количества водородных связей и косвенно подтверждается большими значениями физико-механических и теплофизических свойств композитов с белой сажей и силикагелем по сравнению с аэросилом.

Учитывая тот факт, что исследуемые полимерные композиты разрабатываются для узлов трения, представляет интерес изучить влияние кремнезема на их триботехнические свойства при фрикционном взаимодействии со сталью.

С целью установления оптимального содержания кремнезема в полимере провели триботехнические исследования композитов с силикагелем. Выбор данной композиции обусловлен более высоким уровнем физико-механических и теплофизических свойств из исследуемых материалов. Испытания для определения коэффициента трения и интенсивности линейного износа проводили при нагрузке 1 МПа, скорости скольжения 0,75 м/с в режиме трения без смазывания. Результаты исследований приведены на рисунке 4.

Как свидетельствуют полученные экспериментальные данные, введение силикагеля в ароматический полиамид способствует улучшению триботех-

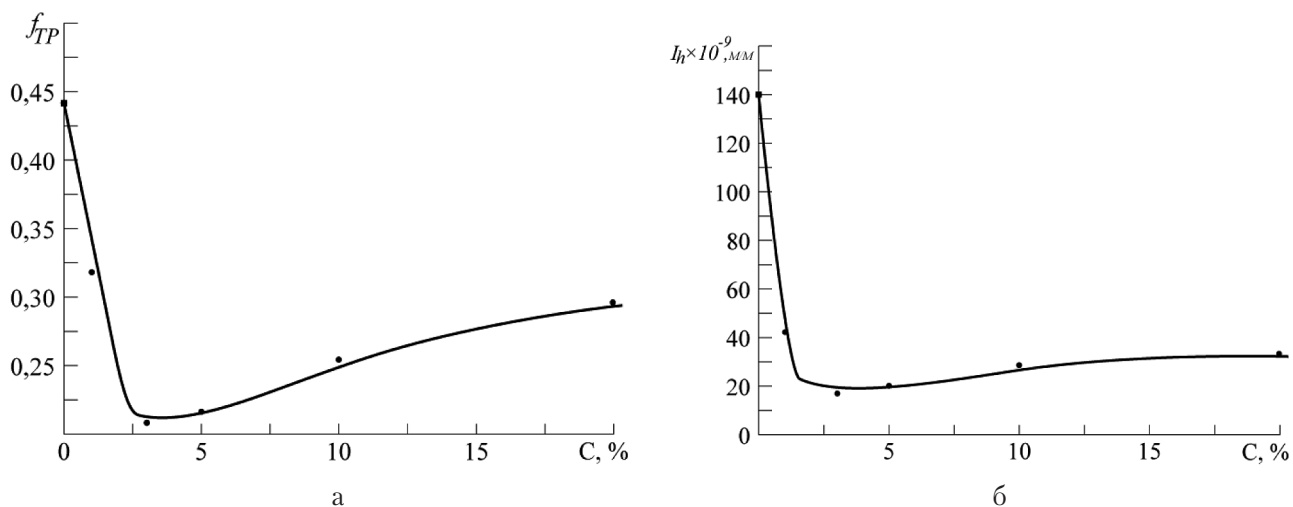


Рис. 4. Концентрационные зависимости (а) коэффициента трения (f_{TP}) и (б) интенсивности линейного изнашивания (I_h) композитов ароматический полиамид + силикагель

нических характеристик разработанных композитов. Так значения коэффициента трения и интенсивности линейного изнашивания разработанных композитов в зависимости от концентрации наполнителя в 1,3–1,8 и 3,5–8 раз лучше чем у исходного полимера. Следует отметить, что на концентрационных зависимостях коэффициента трения и интенсивности линейного износа наблюдаются экстремумы в области 2–5% мас. содержания наполнителя.

Для дальнейших исследований влияния различных модификаций кремнезёмов на триботехнические свойства выбраны композиции с 3% содержания наполнителя в полимере. На рисунке 5 показаны результаты данных исследований.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что для всех исследуемых композитов наблюдается улучшение триботехнических свойств при

введении кремнезёмов по сравнению с исходным ароматическим полиамидом. Однако наилучшим уровнем свойств обладают композиты с силикагелем, коэффициент трения и интенсивность линейного износа которых в 1,5 и 5 раз лучше чем у композитов с белой сажей и аэросилом.

Улучшение уровня триботехнических свойств связано с образованием «третьего тела» на поверхности стального образца при фрикционном взаимодействии с разработанными полимерными композитами. На рисунке 6 показаны микрофотографии стальных поверхностей после фрикционного взаимодействия трения с исходным полимером и разработанными полимерными композиционными материалами.

Как видно из микрофотографий стальная поверхность до и после фрикционного взаимодей-

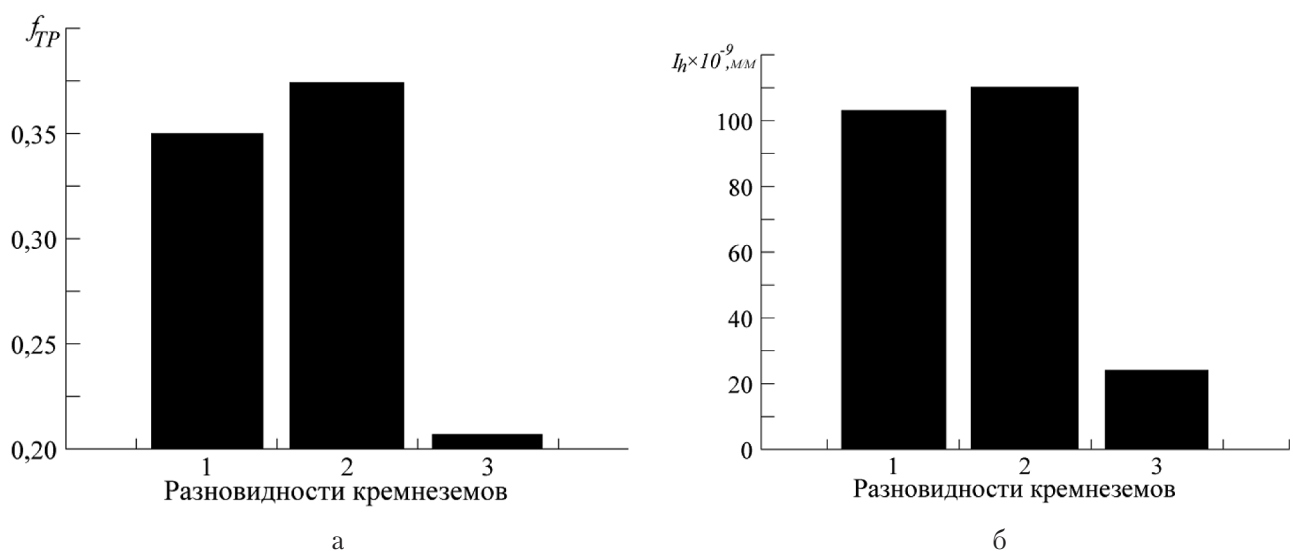


Рис. 5. Значения (а) коэффициента трения (f_{TP}) и (б) интенсивности линейного изнашивания (I_h) композита 97% ароматический полиамид + 3% кремнезём: 1 – белая сажа; 2 – аэросил; 3 – силикагель

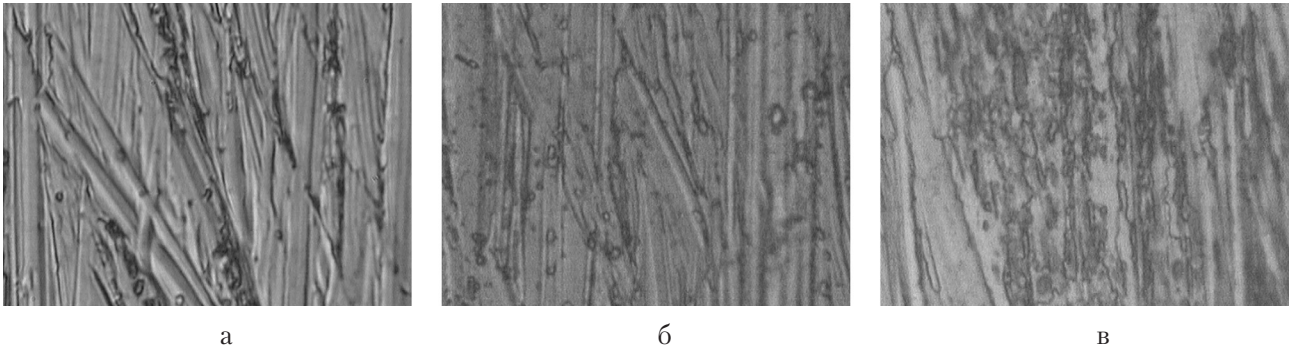


Рис. 6. Микрофотографии стальной поверхности (а) до, (б) после фрикционного взаимодействия с исходным ароматическим полиамидом и (в) композитом с 3% силикагеля

ствия с ароматическим полиамидом имеет схожую структуру. На ней четко видны выступы и впадины неровностей профиля, отличающиеся друг от друга только размерными характеристиками. Это связано с тем, что после терния с полимером поверхность изменяет свою геометрия из-за процесса притирания. На фрикционной поверхности, полученной после взаимодействия с полимерным композитом, четко просматриваются островки переноса композита на стальную поверхность, образующие «третье тело» способствующее уменьшению коэффициента трения и интенсивности линейного изнашивания пары трения сталь–полимерный композит.

Для дальнейших исследований влияния внешних условий на коэффициент трения и интенсивность линейного износа разработанных композитов выбран композит с наивысшим уровнем триботехнических свойств (97% фенилон С2 + 3% силикагель). На рисунке 7 представлены результаты исследований.

Анализ результатов исследований показал, что при повышении нагрузок и скоростей скольжения увеличивается износ разработанного композита.

При этом в интервале нагрузок от 0,5 до 1,5 МПа и скоростей скольжения от 0,5 до 1,25 м/с пара трения работает в нормальном режиме, о чем свидетельствуют невысокие значения коэффициента трения и интенсивности линейного износа.

Для удобства определения коэффициента трения и интенсивности линейного износа в зависимости от внешних условий (нагрузка и скорость скольжения) нами были выведены математические формулы, описывающие полученные поверхности отклика

$$f_{TP} = -0,037 \times V^2 + 0,402 \times P^2 + 0,056 \times P \times V - 0,042 \times V - 1,133 \times P + 0,979 \quad (2)$$

$$I_h = 11,68 \times V^2 + 1,857 \times P^2 + 22,48 \times P \times V - 22,808 \times V - 13,33 \times P + 16,927 \quad (3)$$

При помощи выведенных зависимостей можно определять не только коэффициент трения при фрикционном взаимодействии разработанного композита со сталью и интенсивность его линейного износа в исследуемых областях нагрузок и ско-

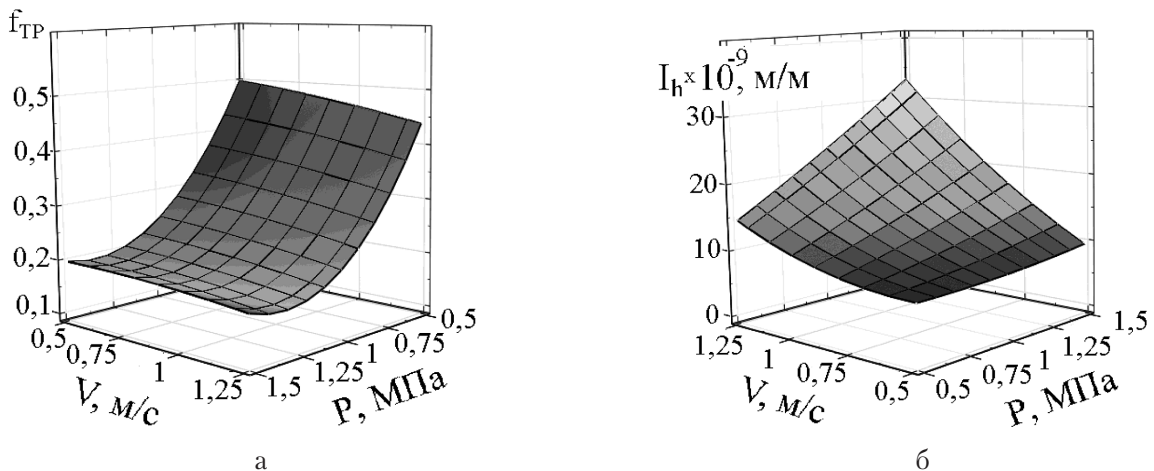


Рис. 7. Поверхности отклика (а) коэффициента трения (f_{TP}) и (б) интенсивности линейного износа (I_h) в зависимости от удельной нагрузки (P) и скорости скольжения (V) при фрикционном взаимодействии полимерного композита (97% ароматический полиамид + 3% силикагель) со сталью

ростей скольжения, но и, с определенной долей вероятности, предсказывать их значения при использовании внешних факторов, выходящих за исследуемые интервалы.

Выводы

В результате проведения работы получены термостойкие полимерные композиционные материалы специального назначения с высоким уровнем физико-механических свойств для тяжело нагруженных узлов трения, способные работать без смазывания в широком интервале нагрузок, скоростей скольжения и температур. Данные материалы можно рекомендовать к применению в наукоемких отраслях промышленности взамен сплавов, цветных металлов и композиционных материалов работающих в тяжело нагруженных узлах трения ракет, самолетов, морских и речных судов.

Литература

- [1] Коршак В. В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 381 с.
- [2] Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
- [3] Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 627 с.
- [4] Термостойкие триботехнические материалы на основе модифицированных ароматических полиамидов и углеродных наполнителей В. И. Сытар, А. И. Буря, А. Н. Дудка, Д. С. Данилин // Проблемы трибологии. – 2003. – № 3, 4. – С. 145–148.
- [5] Сытар В. И., Кабат О. С. Теплостойкие материалы триботехнического назначения на основе ароматического полиамида и дисперсных кремнеземов // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4. – С. 94–98.
- [6] ГОСТ 18307-78. Сажа белая. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 21 с.
- [7] ГОСТ 14922-77. Аэросил. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 21 с.
- [8] Стрелов К. К., Кашеев И. Д., Мамыкин П. С. Технология огнеупоров. – М.: Metallurgy, 1988. – 528 с.
- [9] Богданов В. В. Методы исследования технологических свойств пластмасс. – Л.: Из-во Ленинградского ун-та, 1978. – 176 с.
- [10] Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – М.: Из-во «Наука», 1970. – 419 с.

Kabat O. S., Sytar V. I., Mitrokhin A. A.

Ukrainian State University of Chemical Technologies. Ukraine, Dnipro

HEAT-RESISTANT POLYMERIC COMPOSITIONAL MATERIALS OF A SPECIAL PURPOSE FOR HIGHLOADING FRICTION UNITS

Modern development of the industry is complicated without usage of new materials of a special purpose for produce of part of machines and mechanisms, which work under severe conditions (such as high loadings and velocities) in friction units without oiling. One of these materials is aromatic polyamide, which can work in high level of temperatures (to 250°C) in the modes of static and dynamic loadings. Aromatic polyamide had been filled by different modifications of the silicas. It led to increase of heat-resistance of these polymeric compositional materials to 375°C. Physical-mechanical and tribotechnical properties of these materials are at the same level as the best word analogs.

Keywords: heat-resistant materials; aromatic polyamides; silicas; production method, physical-mechanical and thermophysical properties; friction and wear.

References

- [1] Korshack V. V. Thermostable polymers. – M.: Science, 1969. – 381 p.
- [2] Buller K. Y. Thermostable polymers. – M.: Science, 1984. – 1056 p.
- [3] Michailin Y. A. Thermostable polymers and polymeric compositional materials. – St. Pb.: Profession, 2006. – 627 p.
- [4] Thermostable tribotechnical materials based on modified aromatic polyamides and carbon fillers // V. I. Sytar, A. I. Buriya, A. M. Dydka, D. S. Danilin // Problem of tribology. – 2003. – № 3, 4. – P. 145–148.

- [5] Sytar V. I., Kabat O. S. Thermostable tribotechnical materials based on aromatic polyamides and dispersed silicas // The issues of chemistry and chemical technology. – 2007. – № 4. – P. 94–98.
- [6] GOST 18307-78. Carbon white. – Int. 1979-01-01 – Moscow : Publishing house of standard, 1979. – 13 p.
- [7] GOST 14922-77. Aerosil. – Int. 1978-01-01 – Moscow : Publishing house of standard, 1977. – 13 p.
- [8] Strelov K. K., Kasheev I. D., Mamykin P. S. Technology of refractory material. – M.: Metallurgy, 1988. – 528 p.
- [9] Bogdanov V. V. Methods of investigations of technical properties of polymers. – L.: Publishing house of Leningrad universities, 1978. – 176 p.
- [10] Korshack V. V. Chemical structure and thermal properties of polymers. – M.: Publishing house of «Science», 1970. – 419 p.