

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ (19) **ВУ** (11) **20978**



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(13) **С1**  
(46) **2017.04.30**  
(51) МПК

*C 08L 79/00* (2006.01)  
*C 08J 5/16* (2006.01)

(54)

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ  
ДЛЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

(21) Номер заявки: а 20131228  
(22) 2013.10.24  
(43) 2015.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)  
(72) Авторы: Крутько Эльвира Тихоновна; Журавлева Мария Викторовна; Горячева Евгения Тимофеевна; Эйсмонт Евгения Ивановна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) БИРАН В.В. и др. Доклады академии наук БССР. - 1983. - Т. XXVII. - № 7. - С. 717-719.  
WO 86/07074 A1.  
RU 2129134 C1, 1999.  
US 5496920 A, 1996.  
SU 726124, 1980.

(57)

1. Композиционный материал для триботехнических покрытий, содержащий алифатический полиамид и имидосоединение, **отличающийся** тем, что в качестве имидосоединения содержит по меньшей мере одно имидосоединение, выбранное из группы, включающей тетрамаleineимид, олигомалеимидогидроксифенилен и олигомалеимидоаминофенилен, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

имидосоединение	0,1-10,0
алифатический полиамид	остальное.

2. Композиционный материал для триботехнических покрытий по п. 1, **отличающийся** тем, что содержит смесь тетрамаleineимида, олигомалеимидогидроксифенилена и олигомалеимидоаминофенилена при их соотношении 1:(0,1-1,0):(0,1-1,0).

3. Композиционный материал для триботехнических покрытий по п. 1, **отличающийся** тем, что содержит смесь тетрамаleineимида и N,N'-бис-малеинимида при их соотношении 1:(0,1-1,0).

Изобретение относится к области полимерного материаловедения и может быть использовано в машиностроении для нанесения на рабочие поверхности деталей трения противоизносных и антифрикционных покрытий.

Известны составы композиционных и полимерных материалов для нанесения триботехнических покрытий [1, 2]. Наибольшее применение в практическом машиностроении получили покрытия на основе алифатических полиамидов - полиамида 6 (ПА 6), полиамида 610 (ПА 610), полиамида 11 (ПА 11) [1, 2].

Покрытия на основе полиамида 11 (ПА 11) "Rilsan" обладают высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения и широко применяются в конструкциях автомобильных агрегатов, например карданных валов [3]. К числу существенных недостатков покрытий из ПА 11 ("Rilsan") относятся высокая стоимость компонентов и необходимость нанесения дорогостоящего подслоя ("праймера"), который для обеспечения адгезионной активности

# ВУ 20978 С1 2017.04.30

подвергают термообработке при повышенных температурах (280-350 °С) в течение 0,5-2 ч, вследствие чего образуются активные продукты термоокислительной деструкции, оказывающие неблагоприятное воздействие на организм персонала и окружающую среду.

Триботехническим покрытиям на основе полиамида 6 (ПА 6) и полиамида 610 (ПА 610) присущ характерный недостаток - высокая способность к влагопоглощению, что приводит к изменению зазоров в трибосопряжении и негативно сказывается на триботехнических характеристиках. Для снижения этого недостатка в состав полиамидных матриц вводят различные компоненты, повышающие гидрофобность и уменьшающие диапазон изменения размеров покрытий, - кремнийорганические соединения, олигомеры сшивающихся смол, полиолефины, фторопласты и др.

Наиболее близким по технической сущности к заявленному объекту является композиционный материал для триботехнических покрытий на основе полиамида 6, в состав которого введено имидосоединение - N,N'-бис-имид в количестве 5-20 мас. %. Данный композиционный материал выбран за прототип изобретения [4].

Введение в качестве имидосоединения (N,N'-бис-имид) N,N'-фенилен-бис-малеимида позволяет повысить прочность композиционного материала и его гидрофобность за счет образования сшитой структуры по месту амидных и концевых аминогрупп макромолекул полиамида и олигоимида. Одновременно увеличивается износостойкость композитов и уменьшается влагопоглощение.

Вместе с тем, композиционному материалу, выбранному за прототип изобретения, присущ ряд недостатков, к числу наиболее характерных относятся:

проявление практически значимого модифицирующего эффекта при достаточно больших количествах модификатора;

увеличение уровня остаточных напряжений в покрытии, сформированном из композиционного материала, вследствие образования сшитой структуры, что приводит к снижению адгезионной прочности;

недостаточная активность модификатора в процессах взаимодействия с макромолекулами полиамида вследствие ограниченного количества функциональных групп.

Задача настоящего изобретения разработка композиционного материала для триботехнических покрытий на основе алифатического полиамида, модифицированного имидосоединениями, обладающими сочетанием повышенных параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик и высокой гидрофобности.

Поставленная задача достигается тем, что:

1. Композиционный материал для триботехнических покрытий, содержащий алифатический полиамид и имидосоединение, в качестве имидосоединения содержит по меньшей мере одно имидосоединение, выбранное из группы, включающей тетрамаleineимид, олигомаleineимидогидроксифенилен, олигомаleineимидоаминофенилен при следующем соотношении компонентов, мас. %:

имидосоединение	0,1-10,0
алифатический полиамид	остальное.

2. Композиционный материал для триботехнических покрытий по п. 1, отличающийся тем, что содержит смесь тетрамаleineимида, олигомаleineимидогидроксифенилена и олигомаleineимидоаминофенилена при их соотношении 1:(0,1-1,0):(0,1-1,0).

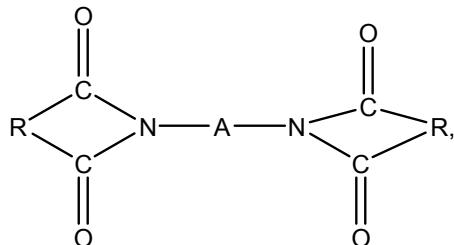
Композиционный материал для триботехнических покрытий по п. 1, отличающийся тем, что содержит смесь тетрамаleineимида и N,N'-бис-малеимида при соотношении 1:(0,1-1,0).

Для получения композиционных материалов для триботехнических покрытий использовали алифатические полиамиды: полиамид 6 (ПА 6) (производство ОАО "Гродно Азот"), полиамид 610 (ПА 610) (ГОСТ 10589-73) и полиамид И (ПА 11) "Rilsan" (производство фирмы АТОСНЕМІ, Франция). Для приготовления композиционного материала использовали гранулированные или порошкообразные полуфабрикаты в состоянии про-

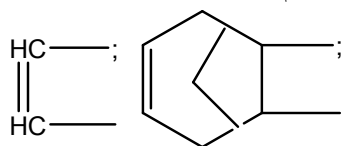
# ВУ 20978 С1 2017.04.30

мышленной поставки. При необходимости порошкообразный продукт получали криогенным диспергированием гранулированных полуфабрикатов ПА 6, ПА 610. В качестве имидосоединения использовали:

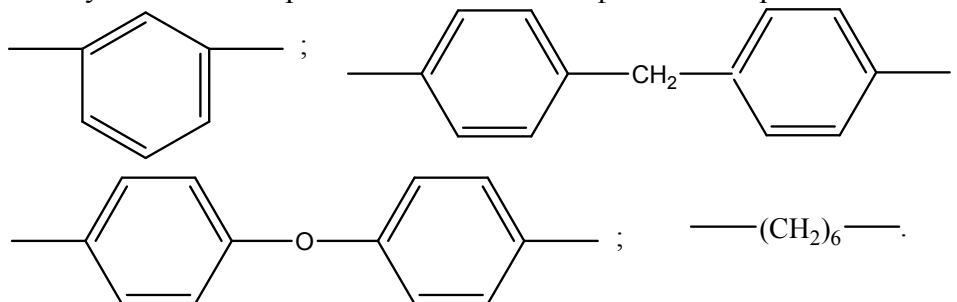
- N,N'-бис-малеимиды - N,N'-метафенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеимид (ДФОМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеимид (ГБМИ)



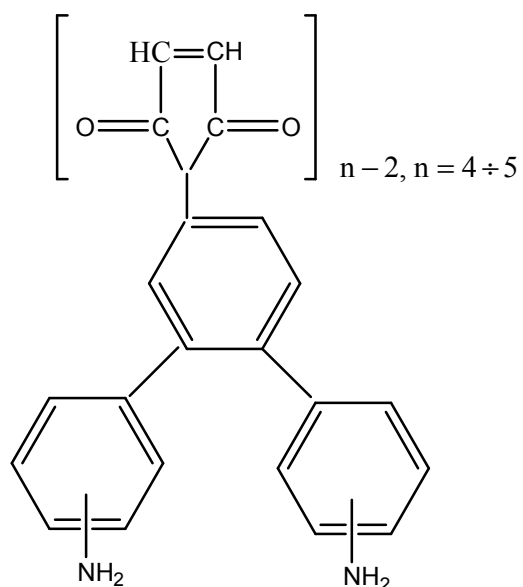
R - остаток ненасыщенной дикарбоновой кислоты



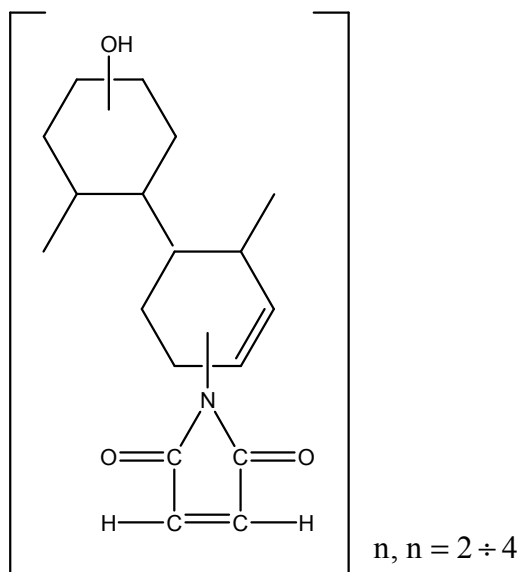
A - двухвалентный ароматический или алифатический радикал:



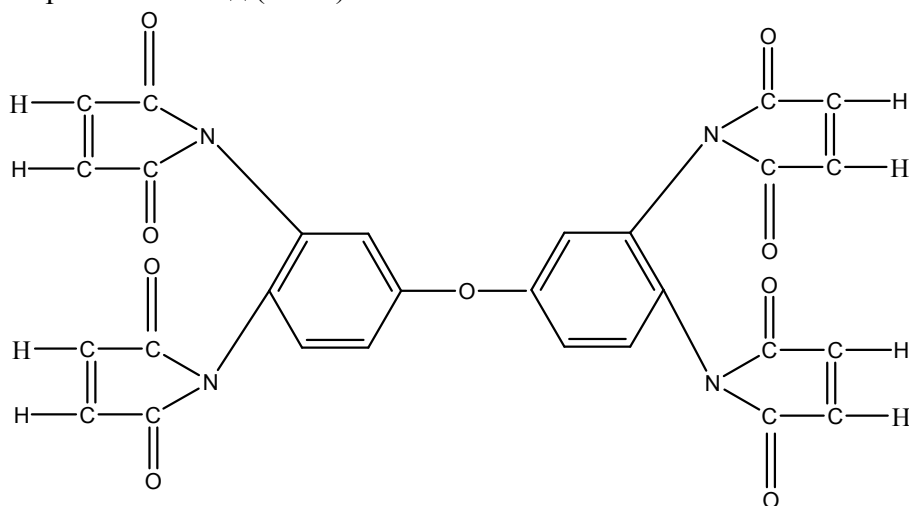
олигомалеимидаминофенилен (ОМИАФ)



олигомалеимидогидроксифенилен (МИГ-3)



тетрамалеинимид (ТМИ).



Имидосоединения получали путем совмещения аминов и имидов в растворителях по методикам, изложенным в ТУ 88 БССР 93-85 и [2]. Имидосоединения имели вид порошков с размером частиц от 0,5 до 10 мкм. При необходимости синтезированный продукт измельчали механическим дроблением.

Имидосоединения в заданных количествах вводили в алифатический полиамид, который находился в порошкообразном или гранулированном виде.

Образцы для исследований получали по двум технологиям - литья под давлением на термопластавтомате при режимах, соответствующих режимам переработки базового полиамида (лопатки, бруски, столбики, кольца), и псевдооживленного слоя, осаждая смесь порошкообразных компонентов наметаллическую подложку с последующим оплавлением (монолитизацией) покрытия.

Параметры деформационно-прочностных характеристик определяли на стандартных образцах по общепринятым методикам. Адгезионную прочность покрытий, сформированных на подложке из стали 45, определяли методом решетчатых надрезов по стандартной методике.

Триботехнические характеристики композиционных материалов для триботехнических покрытий оценивали на машине трения типа СМЦ по схеме "вал-частичный вкладыш" при скорости скольжения 0,5 м/с, нагрузке 2,5 МПа без применения смазочного материала. Образцы для исследований представляли собой сегменты с площадью контакта 2 см<sup>2</sup>, выполненные из композиционного материала или стали 45 с нанесенным на рабочую поверхность покрытием толщиной 150-200 мкм.

Водопоглощение композиционных материалов для триботехнических покрытий определяли на образцах в виде дисков толщиной 4 мм и диаметром 40 мм при погружении их в дистиллированную воду при температуре  $296 \pm 2$  К и выдержке в течение 24 ч (ГОСТ 4650-80).

Составы разработанных композиционных материалов для триботехнических покрытий и прототипа [4] приведены в табл. 1, параметры характеристик материалов - в табл. 2. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, 2, разработанные составы (I-XV) по совокупности параметров превосходят прототип, имея более высокие параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, стойкости к термоокислительному старению и водопоглощению.

Эффект комплексного действия введенных в состав заявленных имидо- соединений - олигомалеимидоаминофенилена (ОМИАФ), олигомалеимидогидроксифенилена (МИГ-3), тетраамалеинимида (ТМИ), в наибольшей степени проявляется при заявленном содержании (0,1-10 мас. %) - составы I-V.

При снижении содержания имидосоединения ниже заявленного предела (0,05 мас. %) (состав XI) - снижаются параметры служебных характеристик композиционного материала для триботехнических покрытий, а при превышении содержания свыше заявленного предела (15 мас. %) (состав X) - не достигается дополнительный эффект при одновременном увеличении параметра вязкости расплава, затрудняющего переработку, и увеличении хрупкости. Эффект комплексного повышения параметров служебных характеристик проявляется и при введении смеси имидосоединений (ТМИ + МИГ-3 + ОМИАФ) в заявленном соотношении (1:1:1÷1:0,1:0,1) (составы VIII, IX), а также при использовании смеси, состоящей из заявленного имидосоединения и N,N'-бис-малеимида в заявленных соотношениях (1:1÷0,1) (составы XII, XIII).

Заявленные имидосоединения эффективны в алифатических полиамидах различного строения - полиамиде 6 (I-V, VIII, IX, X, XII, XIII, XIV), полиамиде 610 (состав VI), полиамиде 11 "Rilsan" (состав VII) и смеси полиамида 6 и полиамида 11 (состав XV).

В качестве N,N'-бис-малеимида может быть использован N,N'-м-фенилен-бис-малеимид (составы XII, XIII), N,N'-гексаметилендиацетамид-бис-малеимид (состав XIV) и другие N,N'-бис-имида ненасыщенных дикарбоновых кислот.

В соответствии с данными исследований, проведенных с применением методов ИК-спектроскопии, ДТА, а также результатами стендовых испытаний можно предложить вероятный механизм модифицирующего действия заявленных имидосоединений в алифатических полиамидах различного строения.

Известно, что всем алифатическим полиамидам присущи характерные признаками - наличие в макромолекуле амидной группы (-NHCO-) и концевой аминогруппы -NH<sub>2</sub>.

Амидные группы определяют основные параметры деформационнопрочностных, триботехнических, адгезионных характеристик изделий из алифатических полиамидов, а также их влагопоглощения и стойкости к воздействию термоокислительных сред (стойкости к старению на воздухе).

Амидные группировки соседних макромолекул вступают во взаимодействие с образованием водородных связей, совокупность которых обуславливает повышенные параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Наличие полярных групп в амидной связи способствует увеличению адгезионной прочности покрытий на металлических подложках и одновременно повышает коэффициент трения при эксплуатации узла без внешней смазки.

Кроме того, полярные группы алифатических полиамидов способствуют интенсивному влагопоглощению, которое неблагоприятно сказывается на параметрах адгезионной прочности и стабильности геометрических размеров изделий и покрытий.

Наличие полярных групп C=O и NH<sub>2</sub> в структуре макромолекулы алифатического полиамида обуславливает относительно невысокую стойкость к термоокислительному старению на воздухе при повышенных температурах, которое повышает хрупкость и снижает износостойкость изделий и покрытий.

Таблица 1

**Составы композиционных материалов для триботехнических покрытий**

№ п/п	Компонент	Содержание в композиционном материале, мас. %																		
		Прото- тип [4]	Заявляемые составы																	
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	
1	Полиамид																			
	полиамид 6 (ПА 6)	95,5	99,9	99,5	99,0	95,0	90,0	-	-	97,0	98,8	85	99,95	98,0	98,9	98,0	90,0	99,0	99,0	
	полиамид 610 (ПА 610)	-	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	полиамид 11 (ПА 11)	-	-	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Имидосоединение:																			
	N,N'-фенилен-бис-малеимид	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,1	-	1,0	-	-	
	N,N'-гексаметилендиацетамид- бисмалеинимид	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	
	олигомалеимидаминофенилен (ОМИАФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,1	-	-	-	-	-	-	1,0	-	
	олигогидроксилмалеимидофе- нилен (МИГ-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,1	-	-	-	-	-	-	-	1,0	
	тетрамалеинимид (ТМИ)	-	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	1,0	1,0	1,0	0,1	15,0	0,05	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	

Таблица 2

**Характеристики композиционных материалов для триботехнических покрытий**

№ п/п	Характеристика	Параметр для композиционного материала																	
		Прото-тип [4]	Заявляемые составы																
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
1	Прочность при растяжении, МПа	62,5	62	62	65	67	70	55	58	68	65	65	60	67	65	68	63	62	65
	исходная	55	56	58	58	60	69	50	55	61	59	64	52	60	59	60	55	54	55
2	Удельная ударная вязкость без надреза (кДж/м <sup>2</sup> )	98	98	97	98	100	110	110	110	110	95	98	98	102	100	105	101	96	97
3	Адгезионная прочность к подложке из стали 45, балл, не менее	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4	* Коэффициент трения при эксплуатации без смазки, не более	0,22	0,20	0,20	0,20	0,18	0,15	0,20	0,15	0,18	0,20	0,16	0,26	0,19	0,19	0,15	0,17	0,20	0,20
5	**Водопоглощение, мас.%	6,0	5,0	4,5	4,0	3,0	2,8	0,5	0,15	2,8	4,3	2,5	6,2	3,0	3,5	2,8	2,5	4,1	4,3

\* Схема испытаний: "вал-частичный вкладыш", скорость скольжения 0,5 м/с, нагрузка 2,5 МПа.

\*\* Температура 296±2 К, выдержка в течение 24 час (ГОСТ 4650-80).

При введении в состав алифатического полиамида заявленных имидосоединений обеспечивается синергический эффект, обусловленный взаимодействием макромолекул по различному механизму по месту амидных и аминных групп макромолекул.

При этом, благодаря наличию в заявленных соединениях не только имидных циклов, но полярных групп различного строения ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ), а также благодаря их большому количеству увеличивается вероятность их взаимодействия с амидными и аминными (концевыми) группами макромолекулы полиамида. Вероятность этого взаимодействия, а значит, и модифицирующий эффект при введении заявленных имидосоединений (ОМИАФ, МИГ-3, ТМИ) выше, чем использовании  $\text{N},\text{N}'$ -бис-имидов, макромолекулы которых при воздействии повышенной температуры образуют сшитые малоактивные структуры.

Таким образом, при использовании заявленных имидосоединений или их смесей между собой и смесей с  $\text{N},\text{N}'$ -бис-малеимидами достигается более значимый синергический эффект модифицирования по сравнению с прототипом.

Необходимо подчеркнуть эффективность действия заявленных имидосоединений в составах композиционных материалов на основе алифатических полиамидов различного строения (ПА 6, ПА 610, ПА 11) при нанесении покрытий на металлические подложки. В этом случае дисперсные частицы имидосоединений не только взаимодействуют с оксидными слоями металлической подложки по месту полярных групп, обеспечивая высокую адгезию покрытия, но и с амидными и аминными группами макромолекулы полиамида, вследствие чего повышаются параметры прочности, износостойкости при одновременном уменьшении влагопоглощения и коэффициента трения в паре металлическим валом.

Важным аспектом комплексного модифицирующего действия имидосоединений является блокировка амидных и аминных групп, которые в наибольшей степени подвержены атаке атомов кислорода при повышенных температурах, что вызывает процессы термоокислительной деструкции. Дисперсные частицы имидных соединений, введенные в матрицу алифатического полиамида, выполняют функцию антиоксиданта нецепного механизма действия благодаря перераспределению электронной плотности между атомами амидной группы и уменьшению вероятности разрушения  $\alpha\text{-CH}_2$ -связи макромолекулы, в наибольшей мере подверженной разрушению под действием кислорода воздуха.

Таким образом, заявленные имидосоединения обеспечивают достижение комплексного модифицирующего эффекта, проявляющегося в:

повышении параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик;

увеличении стойкости к треоомокислительному старению;

повышении гидрофобности.

Достигнутые эффекты свидетельствуют о соответствии заявленных составов композиционных материалов для триботехнических покрытий критериям изобретения.

Оценку совокупности параметров служебных характеристик заявленных составов композиционных материалов осуществляли при нанесении покрытий на шлицевые соединения карданных валов грузовых автомобилей, выпускаемых на ОАО "Белкард", для потребностей промышленных предприятий Беларуси, Российской Федерации и Украины. Покрытия толщиной 150-200 мкм наносили на подготовленную поверхность деталей шлицевого соединения (втулки и шлицевого конца) методом псевдооживленного слоя из порошкообразной композиции, полученной механическим смешиванием дисперсных частиц полиамида 6 и имидосоединения. Полученные покрытия калибровали с применением протяжки для получения заданных размеров и обеспечения требуемых параметров шлицевого сопряжения.

По результатам стендовых испытаний установлено, что разработанные составы композиционных материалов для триботехнических покрытий по параметрам адгезионной прочности не уступают импортному аналогу (покрытиям из ПА 11 "Rilsan"), а по износостойкости значительно его превосходят. Разработанные составы рекомендованы к про-



# ВУ 20978 С1 2017.04.30

мышленному применению при производстве карданных валов грузовых автомобилей на ОАО "Белкард", что обеспечит повышение их эксплуатационного ресурса и снижение себестоимости вследствие импортозамещения.

## Источники информации:

1. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы на основе дисперсных полимеров. - Минск: Наука и техника, 1992. - 256 с.

2. Воложин А.И., Солнцев А.П., Миронович Л.Л., Юркевич Ю.Р. Свойства полимерных материалов на основе модифицированных полиамидов // Журнал прикладной химии. - № 7. - 1987. - С. 1607-1610.

3. Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Струк В.А. Карданные передачи: конструкции, материалы, применение / Под ред. В.А.Струка. - Минск: Тэхналогія, 2006. - 409 с.

4. Биран В.В., Струк В.А., Савкин В.Г., Воложин А.И. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды // Доклады Академии наук БССР. - 1983. - Т. XXVII. - № 8. - С. 717-719 (прототип).