

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21036**

(13) **С1**

(46) **2017.04.30**

(51) МПК

C 08L 77/00 (2006.01)

C 08L 79/08 (2006.01)

C 08L 27/18 (2006.01)

C 08J 5/16 (2006.01)

(54)

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ

(21) Номер заявки: а 20131334

(22) 2013.11.14

(43) 2015.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Крутько Эльвира Тихоновна; Журавлева Мария Викторовна; Жарская Тамара Александровна; Левицкая Марина Юрьевна; Горячева Евгения Тимофеевна; Эйсымонт 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, № 8. - С. 717-719.

ОВЧИННИКОВ Е.В. и др. Порошковая металлургия. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. - Вып. 36. - Минск: Беларуская навука, 2013. - С. 326-330.

ВУ 13407 С1, 2010.

ВУ 7862 С1, 2006.

SU 197157, 1967.

RU 2228347 С1, 2004.

(57)

Композиционный материал для покрытий, включающий алифатический полиамид, отличающийся тем, что дополнительно содержит смесь имидосоединения, выбранного из группы, включающей тетрамалеинимид, олигомалеимидагидроксифенилен, олигомалеимидаминофенилен и N,N'-бис-малеинимид ненасыщенных дикарбоновых кислот, и продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена при их массовом соотношении 1:(0,1-1,0) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

смесь имидосоединения и продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена

0,1-10,0

алифатический полиамид

остальное.

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 автомобиль-

ВУ 21036 С1 2017.04.30

ных 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 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 алифатических полиамидов 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 олигомерное соединение - имидосоединение - N,N'-бис-имид в количестве 5-20 мас. %. Данный композиционный материал выбран за прототип изобретения [4].

Введение в качестве олигомерного соединения имидосоединения (N,N'-бис-имида) 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;

высокий коэффициент трения изделий и покрытий из композиционного материала, обусловленный достаточно интенсивным адгезионным взаимодействием и повышенными деформационнопрочностными характеристиками.

Задача настоящего изобретения состоит в разработке композиционного материала для покрытий на основе алифатического полиамида, модифицированного олигомерными соединениями, обладающего сочетанием повышенных параметров деформационнопрочностных и триботехнических характеристик и высокой гидрофобности.

Поставленная задача достигается тем, что композиционный материал для покрытий, включающий алифатический полиамид, отличается тем, что дополнительно содержит смесь имидосоединения, выбранного из группы, включающей тетрамаleineимид, олиго-малеимидагидроксифенилен, олиго-малеимидаминофенилен и N,N'-бис-малеинимид ненасыщенных дикарбоновых кислот, и продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена при их массовом соотношении 1:(0,1-1,0) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

смесь имидосоединения и продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена	0,1-10,0
алифатический полиамид	остальное.

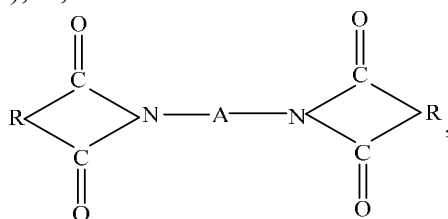
Дополнительный эффект в разработанном композиционном материале для покрытий достигается при использовании смеси указанных соединений и N,N'-бис-имида, выбран-

ВУ 21036 С1 2017.04.30

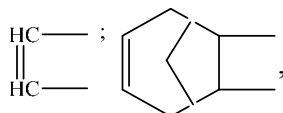
ного из группы N,N'-м-фенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеинимид (ДФОБМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеинимид (ГБМИ).

Для получения композиционных материалов для триботехнических покрытий использовали алифатические полиамиды: полиамид 6 (ПА 6) (производство ОАО "Гродно Азот"), полиамид 610 (ПА 610) (ГОСТ 10589-УЗ) и полиамид 11 (ПА 11) "Rilsan" (производство фирмы АТОСНЕМІ, Франция). Для приготовления композиционного материала использовали гранулированные или порошкообразные полуфабрикаты в состоянии промышленной поставки. При необходимости порошкообразный продукт получали криогенным диспергированием гранулированных полуфабрикатов ПА 6, ПА 610. В качестве олигомерных имидосоединений использовали:

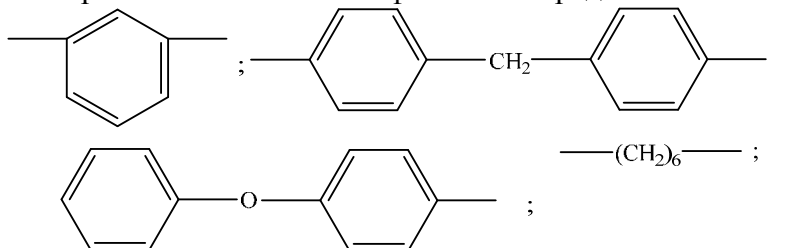
N,N'-бис-малеимиды ненасыщенных дикарбоновых кислот - N,N'-метафенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеимид (ДФОМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеинимид (ГБМИ)



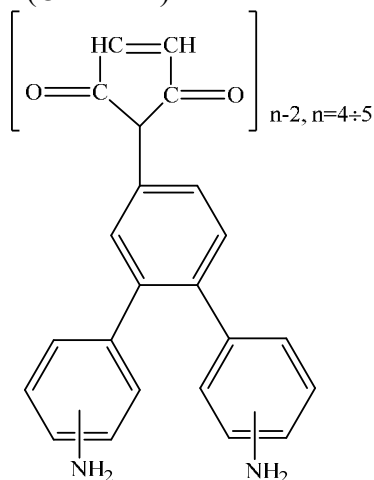
R - остаток ненасыщенной дикарбоновой кислоты



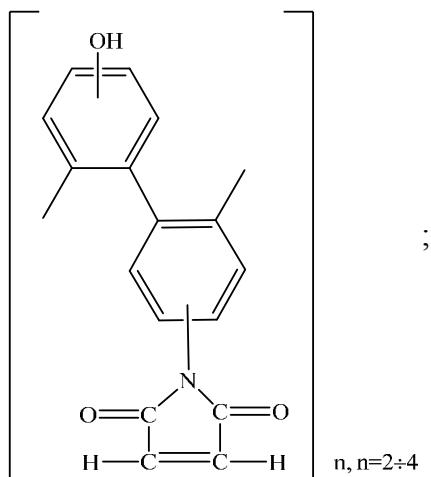
A - двухвалентный ароматический или алифатический радикал:



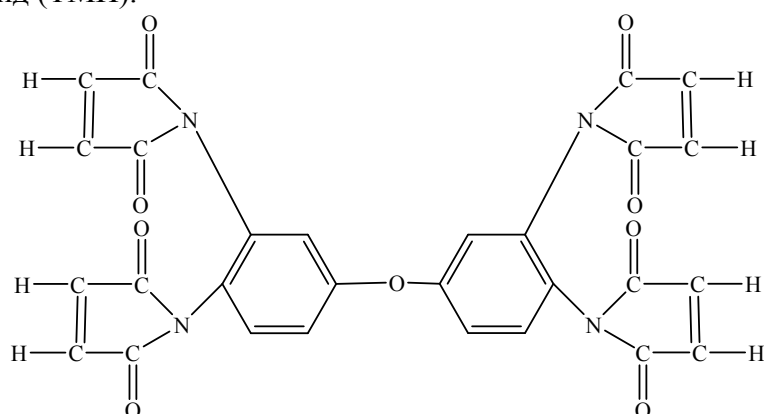
олигомалеимидаминофенилен (ОМИАФ)



олигогидроксималеимидофенилен (МИГ-3)



тетрамалеинимид (ТМИ).



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

Использовали продукты термогазодинамического синтеза (ТГД-синтеза) политетрафторэтилена УПТФЭ, выпускаемые под торговой маркой "Форум", согласно [5]. Фторсодержащий олигомер УПТФЭ "Форум" представляет собой порошкообразный продукт белого цвета с размером частиц от 0,1 до 10 мкм.

Олигомерные имидосоединения и продукты термогазодинамического синтеза (ТГД-синтеза) политетрафторэтилена (УПТФЭ) 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, осаждавая смесь порошкообразных компонентов на металлическую 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

ВУ 21036 С1 2017.04.30

2 см, 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 ± 2 К и выдержке в течение 24 ч (ГОСТ 4650-80).

Составы разработаны композиционных материалов для триботехнических покрытий и прототипа [4] приведены в табл. 1, параметры характеристик материалов - в табл. 2.

Таблица 1

Составы композиционных материалов для покрытий

№ п/п	Компонент	Содержание, мас. %															
		Про- тотип [4]	Заявленные составы														
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
1	Олигомерное соединение																
	а) имидный олигомер:																
	N,N'-фенилен-бис-малеимид	0,5	0,1	0,5	5,0	10,0	0,05	15,0	-	-	-	-	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5
	N,N'-гексаметилендиацетамидбисмалеимид	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
1	олигоимидоаминофенилен (ОМИАФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
	олигогидроксилмалеимидофенилен (МИГ-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	0,25	0,5	-	-
	тетрамалеимид (ТМИ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,25	-	0,5	-	-
	б) фторсодержащий олигомер: продукты тремогазодинамического синтеза политетрафторэтилена УПТФЭ ("УПТФЭ")*	-	0,1	0,5	5,0	1,0	0,05	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5
2	Алифатический полиамид:																
	полиамид 6 (ПА 6)	99,5	99,98	99,0	90,0	89,0	99,9	84,5	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	97,0	-	-
	полиамид 610 (ПА 610)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,0	-
полиамид 11 (ПА 11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,0

* УПТФЭ "Форум" согласно [5]

Характеристики композиционных материалов для покрытий

№ п/п	Характеристика	Параметр для материала															
		Прото- тип [4]	Заявленные составы														
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
1	Прочность при растяжении, Мпа исходная после 100 ч термообработки на возду- хе при 150 °С на воздухе	62,5 55,0	62,0 56,0	62,3 56,0	63,0 58,0	65,0 58,0	60,0 48,0	68,0 60,0	63,0 57,0	63,5 58,0	64,0 59,0	63,5 58,5	62,0 57,0	62,5 56,5	65,0 57,0	56 54,0	52 50,0
2	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
3	* Коэффициент трения при эксплуата- ции без смазки	0,22	0,20	0,18	0,15	0,13	0,22	0,12	0,17	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,15	0,13
4	** Водопоглощение, мас. %	6,0	5,5	5,0	2,5	0,5	5,8	0,45	4,8	4,7	4,6	4,8	4,8	4,6	3,0	0,15	0,05

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

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

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, 2, разработанные составы (I-XV) при близких соотношениях компонентов по совокупности параметров превосходят прототип, имея более высокие параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, стойкости к термоокислительному старению и водопоглощению.

При снижении содержания смеси олигомеров менее заявленных пределов (состав V) повышается коэффициент трения и уменьшается гидрофобность композиционного материала. Увеличение содержания смеси олигомеров (состав VI) не обеспечивает значительного положительного эффекта при одновременном усложнении процесса формирования покрытий из композиционного материала.

Эффект модифицирующего действия проявляется при использовании различных видов олигоимидов (составы VII, VIII, IX, X) или их смесей (составы XI, XII, XIII) как при введении в полиамид 6 (составы I-XIII), так и в полиамид 610 (состав XIV) и полиамид 11 (состав XV). Приведенные в табл. 1 и 2 данные свидетельствуют о соответствии заявленных составов композиционного материала для покрытий критериям изобретения.

Предлагаемый механизм модифицирующего действия заявленной смеси олигомеров состоит в следующем.

Известно, что всем алифатическим полиамидам присущи характерные признаками - наличие в макромолекуле амидной группы (-NHCO-) и концевой аминогруппы -NH₂.

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 NH₂ 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.

При введении в состав алифатического полиамида заявленных олигомерных соединений 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 (-NH₂, -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 N,N'-бис-имидов, макромолекулы которых при воздействии повышенной температуры образуют сшитые малоактивные структуры.

При одновременном введении в состав алифатического полиамида имидного олигомера в сочетании с фторсодержащим олигомером, в роли которого использованы продукты термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена [5], существенно снижается коэффициент трения образцов покрытий по стальному контртелу без подвода внешней смазки и увеличивается гидрофобность. Эти эффекты обусловлены способностью частиц УПТФЭ к передеформированию без разрушения с образованием в зоне фрикционного

ВУ 21036 С1 2017.04.30

контакта разделительной пленки с низким сопротивлением сдвигу, и их собственной высокой гидрофобностью, благодаря чему в структуре композиционного материала формируются наноразмерные области, препятствующие диффузии молекул воды из внешней среды.

Таким образом, при использовании смеси заявленных имидосоединений или их смесей между собой и УПТФЭ достигается более значимый синергический эффект модифицирования по сравнению с прототипом.

Необходимо подчеркнуть эффективность действия заявленных смесей имидосоединений и УПТФЭ 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 с 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 α -СН₂-связи макромолекулы, в наибольшей мере подверженной разрушению под действием кислорода воздуха.

Таким образом, заявленные смеси олигомеров имидосоединений и УПТФЭ обеспечивают достижение комплексного модифицирующего эффекта, проявляющегося в:

повышении параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик;

увеличении стойкости к термоокислительному старению;

повышении гидрофобности;

снижении коэффициента трения.

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 (штулки и шлицевого конца) методом псевдооживленного слоя из порошкообразной композиции, полученной механическим смешиванием дисперсных частиц полиамида 6 и олигомерных соединений. 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 промышленному применению при производстве карданных валов грузовых автомобилей на ОАО "Белкард", что обеспечит повышение их эксплуатационного ресурса и снижение себестоимости вследствие импортозамещения.

ВУ 21036 С1 2017.04.30

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).
5. Бузник В.М. и др. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. - 260 с.