

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23865

(13) С1

(46) 2022.12.30

(51) МПК

C 08L 27/18 (2006.01)

C 08L 79/08 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

(21) Номер заявки: а 20200082

(22) 2020.03.12

(43) 2021.10.30

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

(72) Авторы: Крутько Эльвира Тихоновна; Струк Василий Александрович; Вишневыи Константин Викторович; Шишканова Людмила Георгиевна; Запольская Елена Станиславовна (ВУ)

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

(56) ТУ РБ 03535279.071-99. Заготовки из фторопластовой композиции Флувис, 1999, с. 3-5.

ВУ 20979 С1, 2017.

ВУ 8480 С1, 2006.

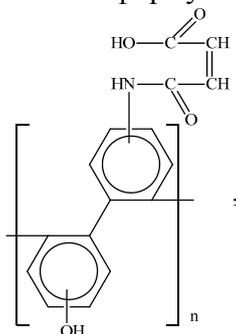
ВУ 16768 С1, 2013.

RU 2307130 С1, 2007.

RU 2228347 С1, 2004.

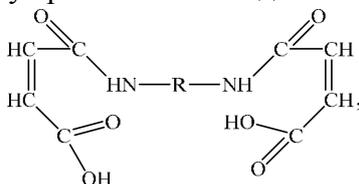
(57)

Композиционный триботехнический материал на основе политетрафторэтилена, включающий углеродсодержащий армирующий наполнитель и сухую смазку, отличающийся тем, что в качестве углеродсодержащего армирующего наполнителя содержит полученные при температуре 350-380 °С в течение 8-20 ч продукты термоокислительной деструкции по меньшей мере одного олигомера, выбранного из группы, включающей олиго-малеамидокислоту аминифенилена, тетра-малеинамидокислоту дифенилоксида, олиго-малеамидокислоту аминогидроксифенилена формулы



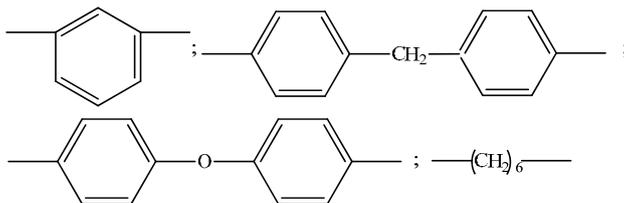
где $n = 2-4$,

и $N,N',4,4'$ -бис-малеамидокислоту ароматического диамина формулы



BY 23865 C1 2022.12.30

где R означает



при следующем соотношении компонентов, мас. %:

продукты термоокислительной деструкции олигомеров	0,1-20,0
сухая смазка	0,1-10,0
политетрафторэтилен	остальное.

Изобретение относится к области полимерного материаловедения, в частности к триботехническим материалам на основе политетрафторэтилена, и может быть использовано для изготовления деталей узлов трения машин, механизмов и технологического оборудования, эксплуатируемых без смазочного материала или при его ограничении.

Известны композиционные триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), содержащие углеродный наполнитель и сухую смазку [1, 2]. В качестве углеродного наполнителя используют дисперсные частицы кокса, углеродного волокна (УВ), технического углерода (сажи), фуллерены, углеродные нанотрубки, который вводят в количестве от 0,1 до 20 мас. %. В качестве сухой смазки используют графит, дисульфид молибдена (MoS₂), соли жирных кислот, слоистые силикаты - слюды, глины. Содержание сухой смазки в триботехнических материалах на основе ПТФЭ не превышает 10 мас. %.

Известно, что с увеличением содержания углеродных наполнителей и сухих смазок более 2-3 мас. % существенно снижаются параметры деформационно-прочностных характеристик, прежде всего ударной вязкости, что обусловлено инертностью макромолекулы ПТФЭ к процессам адсорбционного взаимодействия с большинством наполнителей, а также недостаточной смачиваемостью поверхностного слоя частицы наполнителей расплавом ПТФЭ вследствие отсутствия у него выраженного вязкотекучего состояния, характерного для термопластов [3].

Поэтому при получении изделий из композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ с суммарным содержанием наполнителей и модификаторов более 5 мас. % для достижения повышенных параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик необходимо применять специальные методы, повышающие адгезионное взаимодействие на границе раздела "ПТФЭ-наполнитель".

Известны, например, методы модифицирования УВ путем плазмохимической обработки в среде фторсодержащих соединений, например тетрафторэтилена, в растворах фторсодержащих олигомеров "Фолеокс", "Эпилам" [3]. Однако, несмотря на достижение некоторого эффекта при применении модифицированных УВ, полностью реализовать армирующие свойства этого высокопрочного износостойкого наполнителя не удается в необходимой для практического применения мере. Этот негативный эффект обусловлен инертностью углеродных волокон к процессам адсорбционного взаимодействия, обусловленной особенностями технологии их получения, при которой практически отсутствуют функциональные группы, в том числе полярные, в поверхностном слое УВ, которые способны образовать химические и физические связи с макромолекулами полимерных и олигомерных матриц, в том числе ПТФЭ [4].

Известен композиционный триботехнический материал на основе ПТФЭ, содержащий армирующий углеродный наполнитель - фрагменты УВ с размером 50-150 мкм и сухую смазку - графит. Данный материал промышленно производят под торговыми марками

"Флубон", "Флувис-ЛО", "Флувис" [5]. Этот материал, описанный в [5], выбран за прототип изобретения.

Материал "Флубон" (и его аналог "Флувис") обладает достаточно высокой износостойкостью, превосходя по этому показателю другие аналоги - Ф4К20, Ф4Г10, содержащие углеродный наполнитель - кокс или графит. Преимуществом этого материала перед аналогами является минимальное абразивное действие наполнителя на сопряженное металлическое контртело, что позволяет использовать изделия из него в узлах трения, вал которых выполнен из незакаленных углеродистых или легированных сталей, а также из цветных металлов (Ti, Al) и сплавов на их основе (латуни, бронзы).

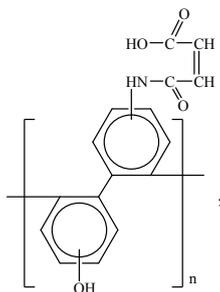
Вместе с тем этому композиционному триботехническому материалу на основе ПТФЭ присущ ряд недостатков, важнейшими из которых являются:

невысокая прочность при растяжении, составляющая 17-20 МПа, что существенно ниже, чем исходная прочность ПТФЭ (30-32 МПа);

сложная технология получения наполнителя, которая включает операцию графитизации волокна и трехстадийное измельчение полуфабриката со значительными затратами электроэнергии [5].

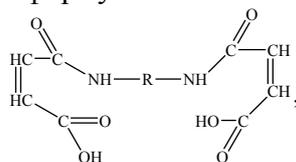
Указанные недостатки обусловлены инертностью фрагментов УВ к процессам адсорбционного взаимодействия с матрицей (ПТФЭ), вследствие чего образуется дефектный малопрочный слой на границе раздела "матрица - наполнитель", формированием кластерных структур из частиц диспергированного волокна, в которых отсутствует связующее, представляющих собой макродефекты структуры композита, и различием в форме частиц ПТФЭ и фрагментов УВ, препятствующим гомогенизации смеси при ее перемешивании в установках лопастного типа.

Задача настоящего изобретения состоит в разработке композиционного триботехнического материала на основе ПТФЭ с повышенными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, обладающего простой технологией получения и переработки. Поставленная задача достигается тем, что композиционный триботехнический материал на основе ПТФЭ, включающий углеродсодержащий армирующий наполнитель и сухую смазку, отличается тем, что в качестве углеродсодержащего армирующего наполнителя содержит полученные при температуре 350-380 °С в течение 8-20 ч продукты термоокислительной деструкции по меньшей мере одного олигомера, выбранного из группы, включающей олигомалеамидокислоту аминифенилена, тетра-малеинамидокислоту дифенилоксида, олигомалеамидокислоту аминогидроксифенилена формулы



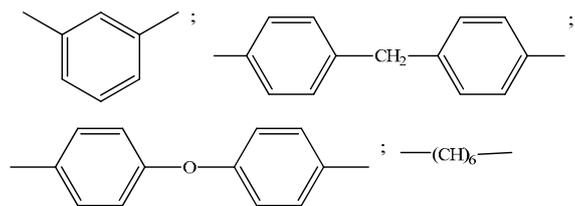
где $n = 2-4$,

и N,N',4,4' - бис-малеамидокислоты формулы



где R означает

BY 23865 C1 2022.12.30



при следующем соотношении компонентов, мас. %:

продукты термоокислительной деструкции олигомеров	0,1-20,0
сухая смазка	0,1-10,0
политетрафторэтилен	остальное.

Сущность заявленного изобретения состоит в следующем. В структуре макромолекул олигоамидокислот, выбранных для получения композиционного материала на основе ПТФЭ, присутствуют различные функциональные группы -HC=CH-, -OH, -NH₂, C=O, -CONH-, которые обладают повышенной активностью в процессах адсорбционного взаимодействия с различными компонентами с образованием физических и химических связей. Эти группы способны и к взаимодействию с группой -CF₂-, составляющей макромолекулу ПТФЭ, с образованием связей адсорбционного и хемосорбционного типа. Поэтому введение в состав композиционного триботехнического материала на основе ПТФЭ дисперсных частиц олигоамидокислот позволяет сформировать структуру с повышенной прочностью.

В процессе спекания (монолитизации) изделия или заготовки из композиционного материала на основе ПТФЭ по общепринятой технологии, применяемой для получения изделий из материалов "Флубон", "Флувис" [5], происходит длительное воздействие повышенных температур 350-380 °С в течение 8-20 ч, которое обеспечивает формирование структуры с заданными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Такое энергетическое воздействие, обусловленное технологией фторкомпозитов, вызывает процессы циклодегидратации, структурирования и термоокислительной деструкции дисперсных частиц олигоамидокислот, образующихся в условиях высокотемпературной обработки олигоимидов, что приводит к образованию сшитой углеродной структуры с повышенной прочностью, содержащей активные функциональные группы. В процессе термообработки заготовки из композиционного материала подводящая тепловая энергия расходуется не только на спекание частиц матричного полимера - ПТФЭ, но и на образование армирующих углеродных частиц, которые по активности существенно превосходят углеродные частицы других типов - УВ, сажи, кокса. Поэтому армирующий эффект от введения продуктов термоокислительной деструкции олигоамидокислот существенно выше, чем при использовании углеродных частиц, полученных по другим технологиям, т. к. частицы этих продуктов не уступают по прочности другим наполнителям, а по активности в процессах взаимодействия с матрицей значительно их превосходят.

Кроме того, форма и размеры исходных частиц олигоамидокислот и, соответственно, частиц продуктов их термоокислительной деструкции близки к форме и размерам частиц ПТФЭ. Поэтому в процессе смешивания компонентов в лопастных смесителях формируются составы более высокой гомогенности без образования кластерных структур наполнителя, которые представляют собой дефекты, снижающие параметры прочности композита.

Для получения заявленных составов композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ и прототипа использовали следующие компоненты:

- ПТФЭ марки Ф-4 (Ф4ПН, Ф4ТМ) в состоянии промышленной поставки;
- углеродсодержащие армирующие наполнители;

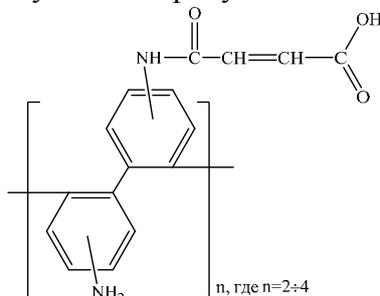
ВУ 23865 С1 2022.12.30

дисперсные фрагменты углеродного волокна, полученные измельчением полуфабриката в виде лент и тканей, производимых на ОАО "Светлогорск Химволокно", марки ЛО-1-12Н [4];

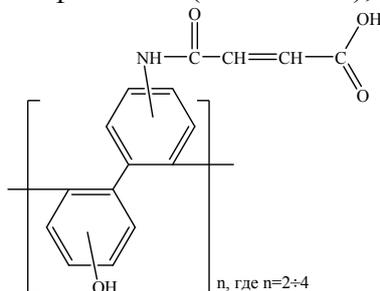
сухие смазки:

графит пылевидный или коллоидный марки С-1;

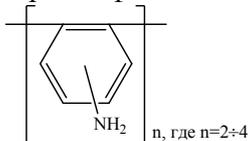
олигоамидокислоты - промежуточные продукты синтеза олигоимидов:



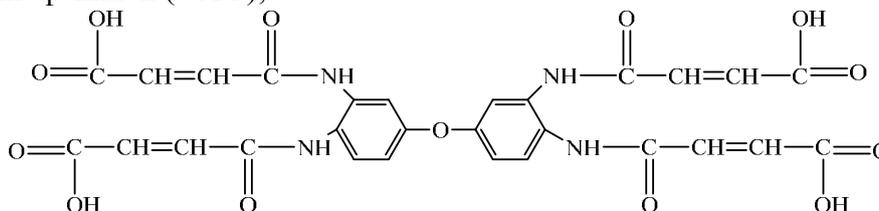
олигомалеамидокислота аминифенилена (ОМАК АФ);



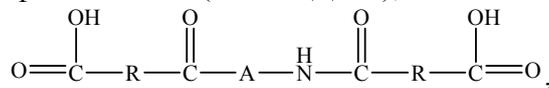
олигомалеамидокислота аминогидроксифенилена (ОМАК АГФ);



олигоаминофенилен (ОАФ);



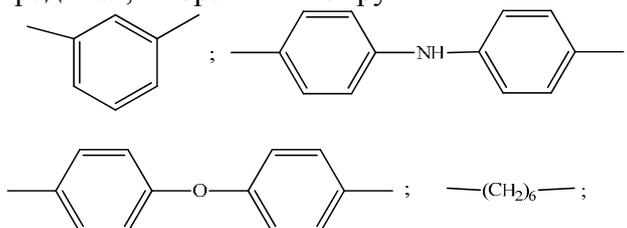
тетраамидокислота дифенилоксида (ТМАК ДФО);



где R - остаток ненасыщенной дикарбоновой кислоты



где A - двухвалентный радикал, выбранный из группы



N,N',4,4'-бис-малеамидокислоты ароматических диаминов и ненасыщенных дикарбоновых кислот.

Олигоамидокислоты, тетраамидокислоту, бис-амидокислоты получали по общепринятым методикам, основанным на взаимодействии стехиометрических количеств ангидридов соответствующих дикарбоновых кислот и ароматических олигоаминафенилена, олигогидроксиаминофенилена, тетрааминодифенилоксида, ряда ароматических диаминов в среде полярных апротонных растворителей при эквимольных соотношениях исходных реагентов при температуре 20-25 °С в течение 2-4 ч без последующей циклодегидратации полученных продуктов.

Синтез ОМАК ГФ осуществляли двухстадийным способом, сначала получая олигоаминогидроксифенилен, далее осуществляя его взаимодействие с малеиновым ангидридом без последующей циклодегидратации образовавшейся олигоамидокислоты.

Синтез ОАФ проводили путем конденсации *p*-фенилендиамина в токе азота в присутствии *p*-толуолсульфокислоты.

Олигоаминофенилен (ОАФ) получали по реакции гидроксилсодержащего олигоаминофенилена и малеинового ангидрида без последующей химической циклодегидратации.

Тетрамалеамидокислоту (ТМАК) получали низкотемпературной поликонденсацией тетрааминодифенилового эфира с малеиновым ангидридом без последующей циклодегидратации тетрамалеамидокислоты.

Полученные олигомеры имели вид порошков различного цвета (от темно-коричневого до черного) с размером частиц 5-10 мкм.

Композиционные триботехнические материалы на основе ПТФЭ заявленных составов и прототипа получали путем механического смешивания компонентов в лопастном смесителе до получения однородной консистенции. Заготовки (образцы) для проведения испытаний изготавливали по традиционной технологии [5], включающей операцию получения заготовок холодным прессованием с последующим спеканием в печи с температурой 350-380 °С в течение 8-20 ч (в зависимости от размеров заготовки). В процессе спекания (монокристаллизации) образцов из композиционных материалов на основе ПТФЭ в течение 8-20 ч при 350-380 °С происходит термоокислительная деструкция дисперсных частиц олигомеров, которая приводит к образованию углеродсодержащего продукта со сшитой трехмерной структурой. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о протекании процессов сшивки по месту функциональных групп С=О и кратных связей -С=C-, обусловленных окислением и процессами структурирования. На основании данных ДТА сделан вывод об образовании аддукта с высокой термостойкостью, которая превышает термостойкость исходных олигомеров и ПТФЭ. При этом в процессе термической обработки дисперсных частиц олигомеров при температурах 350-380 °С в течение 8-20 ч в среде ПТФЭ возможно протекание процессов взаимодействия -CF₂- групп макромолекулы ПТФЭ и функциональных групп, входящих в исходную структуру олигомеров, с образованием связей различного типа.

Времени термической обработки дисперсных частиц олигомеров, равного 8-20 ч, достаточно для практического завершения процессов структурирования и удаления летучих продуктов, образующихся при образовании трехмерной структуры. Благодаря этому в продуктах термической обработки увеличивается относительное содержание углерода, что превращает исходный олигомер в сшитую структуру на основе углерода.

Температура обработки дисперсных частиц олигомеров, равная 350-380 °С, обеспечивает процесс образования углеродного продукта с трехмерной структурой и не вызывает глубокой деструкции, приводящей к его разрушению и образованию летучих оксидных продуктов.

При более низких температурах обработки (250-300 °С) происходят преимущественно процессы структурирования частиц олигомеров без увеличения относительной доли углерода в продукте. Такие частицы в составе композита увеличивают коэффициент трения, т. к. не обладают характерными свойствами углеродных наполнителей.

ВУ 23865 С1 2022.12.30

Повышение температуры обработки частиц олигомеров до 400-450 °С на воздухе приводит к образованию большого количества летучих продуктов термической и термоокислительной деструкции, которые резко снижают прочностные характеристики структурированной частицы и препятствуют образованию бездефектной структуры композиционного материала.

Определение параметров деформационно-прочностных характеристик проводили на образцах в виде колец и столбиков. Триботехнические характеристики определяли на машине трения ХТИ-72 при трении 3 образцов с полусферической головкой по полированной поверхности стального диска при нормальной нагрузке на 3 образца 300 Н и линейной скорости скольжения 1,0-3,0 м/с.

Составы заявленных композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ и прототипа приведены в табл. 1, показатели деформационно-прочностных, триботехнических и технологических характеристик - в табл. 2.

В качестве прототипа выбран композиционный триботехнический материал на основе ПТФЭ "Флувис-20" ("Флубон-20ЛО"), который выпускают на ОАО "Гродненский механический завод" по ТУ 6-05-14-69-79 [5] и на ОАО "Гродно Азот" по ТУ 03535279.071-99.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, заявленные составы композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ при равном содержании армирующего углеродного наполнителя (20 мас.%) существенно превосходят прототип по параметрам прочности при растяжении, при сжатии при 10 % деформации и износостойкости. При этом технологический процесс изготовления изделий из разработанных составов не требует специальных операций диспергирования и активации, исключается стадия (циклодегидратации) имидизации олигоамидокислот, что существенно снижает материало- и энергоёмкость процесса и уменьшает стоимость конечного продукта.

**Составы композиционных триботехнических материалов
на основе политетрафторэтилена**

№ п/п	Компонент	Содержание, мас. %														
		Прототип [5]***	Заявляемые составы													
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1	Армирующий углеродный наполнитель углеродное волокно продукты термоокислительной деструкции олигоамидокислот	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
	* -N,N'-м-фенилен-бис-малеамидокислоты (ФБМАК)	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
	* -N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеамидокислота (ДФО МАК)	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	** - олигоаминофенилен (ОАФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
	** - олигоамалеамидокислота аминифенилена (ОМАК АФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	** - олигоамалеамидокислота аминифенокси-фенилена (ОМАК АГФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
** - тетраамалеамидокислота дифенилоксида (ТМАК ДФО)	-	0,1	5	10	20	0,05	25	-	-	-	-	10	5	5	5	
2	Сухая смазка	5	0,1	5	5	10	0,05	15	5	5	5	5	-	5	5	5
	графит коллоидный дисульфид молибдена	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
3	Политетрафторэтилен марки Ф-4М	75	99,8	90	85	70	99,9	60	85	85	85	85	85	85	85	85

* Образцы из композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ с данными олигомерами получали монолитизацией (спеканием) заготовок, полученных холодным прессованием, при температуре 350-380 °С в течение 8 ч.

** Образцы из композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ с данными олигомерами получали монолитизацией (спеканием) заготовок, полученных холодным прессованием, при температуре 350-380 °С в течение 20 ч.

*** В качестве прототипа выбран композиционный триботехнический материал на основе ПТФЭ "Флувис-20" ("Флубон- 20ЛО"), который выпускают на ОАО "Гродненский механический завод" по ТУ 6-05-14-69-79 и на ОАО "Гродно Азот" по ТУ 03535279.071-99.

Параметры деформационно-прочностных, триботехнических и технологических характеристик композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена

№ п/п	Характеристика	Параметр для материала														
		Прототип [5]	Заявляемые составы													
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1	Прочность при растяжении, МПа	17,5	33	36	41	45	29	41	43	45	43	44	44	45	43	35
2	Прочность при 10 % деформации, МПа	29,5	25	28	30	33	20	30	31	32	31	33	30	32	32	34
3	Коэффициент трения	0,15	0,12	0,13	0,13	0,13	0,11	0,13	0,12	0,13	0,11	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
4	Интенсивность изнашивания, 10^{-7} мм ³ /Н·м	3,5	3,5	1,8	1,4	0,50	4,4	0,45	1,5	1,8	1,6	1,2	1,4	1,7	1,9	1,7
5	Необходимость диспергирования углеродного армирующего наполнителя	проводится трехстадийное диспергирование полуфабриката	диспергирование полуфабриката не проводится													
6	Необходимость предварительной активации (обработки) наполнителя	необходима специальная термообработка	активация армирующего наполнителя осуществляется в процессе монолитизации (спекания) изделия (заготовки)													

Превышение содержания заявленного количества продуктов термоокислительной деструкции олигомеров (состав VI) или его уменьшение (состав V) или не обеспечивает дополнительного эффекта, или уменьшает параметры прочности и износостойкости.

Положительный эффект проявляется при использовании продуктов термоокислительной деструкции как индивидуальных олигомеров (составы I-XI), так и их смесей (составы XII, XIII), а также при использовании смеси армирующих углеродных наполнителей различного типа - УВ + продукты термоокислительной деструкции олигомера ТМАК ДФО (состав XIV).

Таким образом, заявленные составы триботехнических композиционных материалов на основе ПТФЭ превосходят прототип по параметрам деформационно-прочностных и триботехнических характеристик и более технологичны в изготовлении и переработке в изделия. Это свидетельствует об их соответствии критериям изобретения.

Разработанные составы композиционных триботехнических материалов на основе ПТФЭ апробированы на ОАО "Гродненский механический завод" и ОАО "Гродно Азот", осуществляющих производство фторкомпозитов и изделий из них для собственных нужд и реализации потребителям из различных отраслей промышленности.

Анализ совокупности преимуществ разработанных составов перед аналогами марок "Флувис", "Флубон" позволил рекомендовать их к промышленному применению.

Источники информации:

1. СИРЕНКО Г.А. Антифрикционные карбопластики. К.: Техника, 1985, 195 с.
2. МАШКОВ Ю.К. и др. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена структурная модификация. Москва: Машиностроение, 2005, 240 с.
3. АВДЕЙЧИК С.В. и др. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технологии, применение. Под науч. ред. В.А. Струка. Гродно: ГрГУ имени Янки Купалы. 2012, 359 с.
4. ТУ РБ 40003 1289.170-2001. Лента углеродная однонаправленная.
5. ТУ РБ 03535279.071-99. Композиционные материалы "Флувис" (прототип).