

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20979**

(13) **С1**

(46) **2017.04.30**

(51) МПК

C 08L 27/18 (2006.01)

C 08L 79/08 (2006.01)

C 08J 5/16 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ
НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

(21) Номер заявки: а 20131335

(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; Воропаев Виктор Викторович; Скасевич Александр Александрович (ВУ)

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

(56) ГУ РБ 03535279.071-99. Заготовки из фторопластовой композиции Флувис. ВУ 14817 С1, 2011. ВУ 14355 С1, 2011. SU 704958, 1979. RU 2307855 С1, 2007. RU 2228347 С1, 2004.

(57)

1. 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 олигоmaleимидоаминофенилен, олигоmaleимидогидроксифенилен, олигоаминофенилен, тетраmaleинимид, N,N'-бис-maleинимид ненасыщенных дикарбоновых кислот, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

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

2. Композиционный триботехнический материал на основе политетрафторэтилена по п. 1, **отличающийся** тем, что содержит полученные при температуре 350-380 °С в течение 8-20 ч продукты термоокислительной деструкции смеси указанных олигомеров.

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, которые вводят в количестве от 0,1 до 20 мас. %. В качестве сухой смазки используют графит, дисульфид

ВУ 20979 С1 2017.04.30

молибдена (MoS_2), соли жирных кислот, слоистые силикаты - слюды, глины. Содержание сухой смазки в триботехнических материалах на основе политетрафторэтилена 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 политетрафторэтилена к процессам адсорбционного взаимодействия с большинством наполнителей, а также недостаточной смачиваемостью поверхностного слоя частицы наполнителей расплавом политетрафторэтилена вследствие отсутствия у него выраженного вязко-текучего состояния, характерного для термопластов [3].

Поэтому при получении изделий из композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена 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 т.ч. ПТФЭ [4].

Наиболее близким по технической сущности и функциональному назначению к заявляемому объекту является композиционный триботехнический материал на основе политетрафторэтилена, содержащий армирующий углеродный наполнитель - фрагменты углеродного волокна (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, композиционному триботехническому материалу на основе политетрафторэтилена, выбранному за прототип изобретения, 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

ВУ 20979 С1 2017.04.30

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 политетрафторэтилена с повышенными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, обладающего простой технологией получения и переработки.

Поставленная задача достигается тем, что композиционный триботехнический материал на основе политетрафторэтилена, 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 олигомалеимидаминофенилен, олигомалеимидо-гидроксифенилен, олигоаминофенилен, тетрамаleineимид, N,N'-бис-малеимид ненасыщенных дикарбоновых кислот, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

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

Вариантом исполнения заявленного композиционного триботехнического материала на основе политетрафторэтилена является использование смеси продуктов термоокислительной деструкции указанных олигомеров, полученных при температуре 350-380 °С в течение 8-20 ч.

Сущность заявленного изобретения состоит в следующем. В структуре макромолекул олигоимидов, выбранных для получения композиционного материала на основе политет-

рафторэтилена, присутствуют различные функциональные группы $\begin{matrix} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \end{matrix}$, -ОН, -NH₂, $\text{C}=\text{O}$, 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 политетрафторэтилена, с образованием связей адсорбционного и хемосорбционного типа. Поэтому введение в состав композиционного триботехнического материала на основе политетрафторэтилена дисперсных частиц олигоимидов позволит 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 структурирования и термоокислительной деструкции дисперсных частиц олигоимидов, которые приводят к образованию сшитой углеродной структуры с повышенной прочностью, содержащей активные функциональные группы. В процессе термообработки заготовки из композиционного материала подводимая 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 олигоимидов 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.

ВУ 20979 С1 2017.04.30

Кроме того, форма и размеры исходных частиц олигоимидов 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 политетрафторэтилена и прототипа использовали следующие компоненты:

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

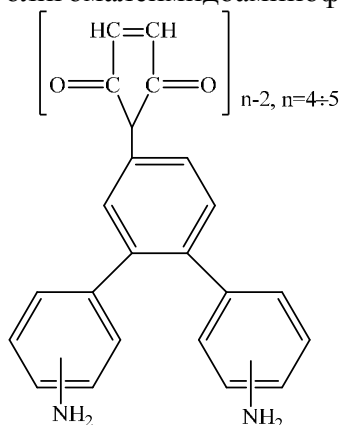
дисперсные фрагменты углеродного волокна, полученные измельчением полуфабриката в виде лент и тканей, производимых на ОАО "Светлогорск Химволокно", марки ЛО-1-12Н [4];

сухие смазки:

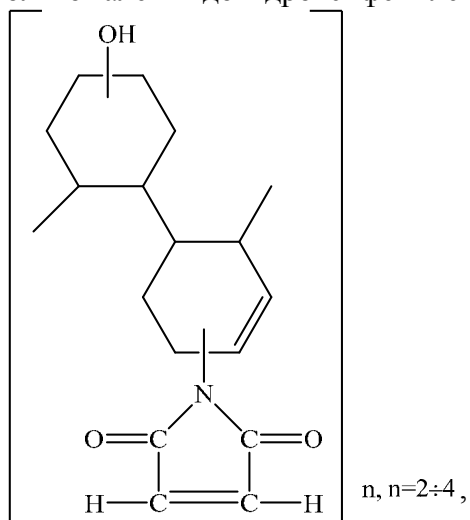
графит пылевидный или коллоидный марки С-1;

олигоимиды:

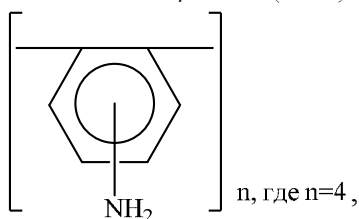
олигоималеимидаминофенилен (ОМИАФ)



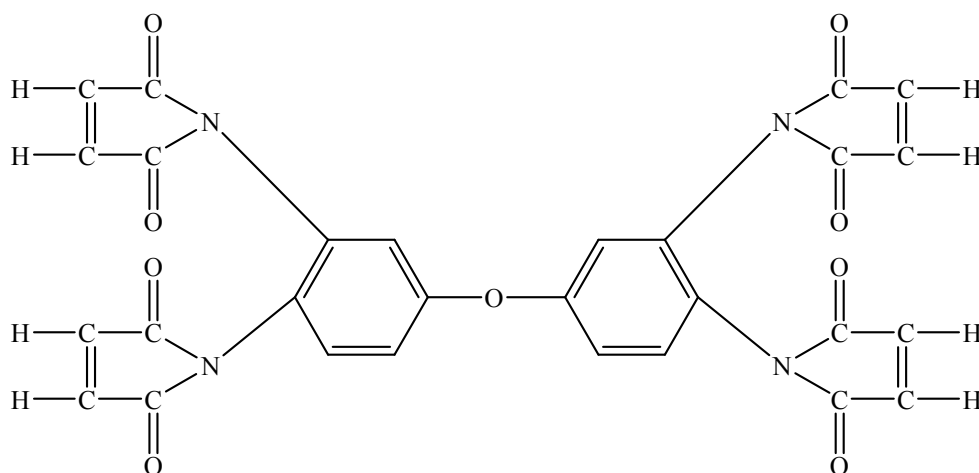
олигоималеимидогидроксифенилен (МИГ-3)



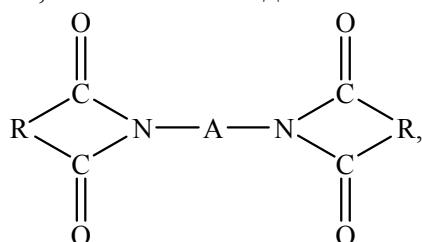
- олигоаминофенилен (ОАФ)



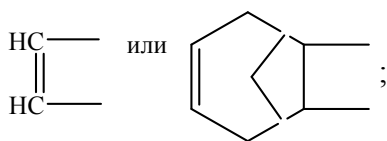
- тетраималеинимид (ТМИ)



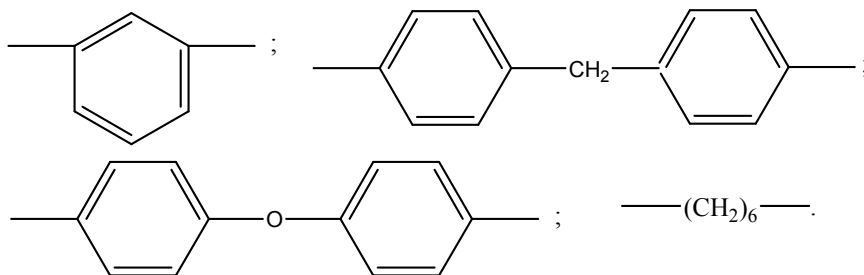
-N,N'-бис-малеимиды ненасыщенных дикарбоновых кислот с общей формулой:



где R - остаток ненасыщенной дикарбоновой кислоты



A - двухвалентный радикал, выбранный из группы



Олигоимиды получали по общепринятым методикам, основанным на взаимодействии стехиометрических количеств ангидридов соответствующих дикарбоновых кислот и диаминов в среде полярных растворителей с последующей циклизацией полученных продуктов.

Синтез ОМИГФ осуществляли трехстадийным способом, сначала получая олигомалеимидоэтилен, далее осуществляя его взаимодействие с малеиновым ангидридом с последующей имидизацией образовавшейся олигоамидокислоты.

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

Олигомалеимидоэтилен (МИГ-3) получали по реакции гидроксилсодержащего олигоаминофенилена и малеинового ангидрида с последующей химической имидизацией.

Тетрамалеинимид (ТМИ) получали низкотемпературной поликонденсацией тетрааминодифенилового эфира с малеиновым ангидридом с последующей имидизацией тетраамидокислоты.

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

Композиционные триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена 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 и последующего спекания 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 политетрафторэтилена 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 $C=O$ и кратных связей $-C=C-$, обусловленных окислением и процессами структурирования. На основании данных ДТА сделан вывод об образовании аддукта с высокой термостойкостью, которая превышает термостойкость исходных олигомеров и политетрафторэтилена. 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 $-CF_2-$ групп макромолекулы ПТФЭ и функциональных групп, входящих в исходную структуру олигомеров, с образованием связей различного типа.

Время термической обработки дисперсных частиц олигомеров, равное 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.

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-х 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 политетрафторэтилена 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 политетрафторэтилена "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.

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 олигомеров * - N,N'-м-фенилен-бис-малеинимида (ФБМИ)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
	* - N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеимида (ДФОМИ)	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	5	-	-
	** - олигоаминофенилена (ОАФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
	* - олигомалеимидаминофенилена (ОМИАФ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	** - олигомалеимидогидроксифенилен (МИГ-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	** - тетрамаleineимида (ТМИ)	-	0,1	5	10	20	0,05	25	-	-	-	-	10	5	5	5
	2	Сухая смазка графит коллоидный дисульфид молибдена	5	0,1	5	5	10	0,05	15	5	5	5	5	-	5	5
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	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 политетрафторэтилена 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 политетрафторэтилена 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 политетрафторэтилена "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.

Таблица 2

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	32	35	40	44	28	45	42	44	42	43	43	44	42	35
2	Прочность при 10 % деформации, МПа	29,5	25	28	30	33	20	35	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	3,6	2,0	1,5	0,52	4,7	0,50	1,7	1,9	1,7	1,4	1,5	1,8	2,0	1,8
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)													

ВУ 20979 С1 2017.04.30

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, заявленные составы композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена 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, что существенно снижает энергоемкость процесса и уменьшает стоимость конечного продукта.

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 ТМИ (состав XIV).

Таким образом, заявленные составы триботехнических композиционных материалов на основе политетрафторэтилена 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 политетрафторэтилена 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. - М.: 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 400031289.170-2001. Лента углеродная однонаправленная.
5. ТУ РБ 03535279.071-99. Композиционные материалы "Флувис" (прототип).