

УДК 621

Имидосодержащие композиции для триботехнических покрытий на основе политетрафторэтилена

В.А. Струк¹, д-р техн. наук, Э.Т. Крутько², д-р техн. наук,
К.В. Вишнеvский², канд. техн. наук, А.С. Антонов¹, канд. техн. наук

¹Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (г. Гродно, 230023, Беларусь)

²Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, 220006, Беларусь)

E-mail: ela_krutko@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-9-16-22

Статья поступила в редакцию 20.12.2021

После доработки 03.03.2022

Принята к публикации 28.04.2022

Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке составов композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена, модифицированного имидосодержащими реагентами, с повышенными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик и традиционной технологией получения и переработки. Разработанные составы могут быть использованы для изготовления изделий конструкционного и триботехнического назначения, применяемых в узлах трения машин, механизмов и технологического оборудования, без подвода внешней смазки.

Ключевые слова: углеродный армирующий наполнитель, политетрафторэтилен, продукты термоокислительной деструкции олигомеров, олигомалеимидофенилен, тетрамалеинимид, N,N' -бис-имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот, сухая смазка.

Известно большое количество композиционных материалов, используемых для изготовления деталей, эксплуатируемых в трибосистемах. Это композиты на основе полимерных, углеродных, металлокерамических матриц. Основные требования к таким материалам обусловлены тем, что при изготовлении и эксплуатации конструктивных элементов узлов трения необходимо обеспечить максимальные или заданные значения параметров прочности, жесткости, надежности и долговечности, минимальные массу и энергетические потери, высокую технологичность и минимальную стоимость, удобство монтажа и обслуживания.

Выбор материалов для изготовления изделий трибосистем осуществляют по комплексу параметров. Для того чтобы максимально удовлетворить эксплуатационные требования используют в основном полимерные композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы, модифицирующих добавок и упрочняющих наполнителей.

Композиционные триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), содержащие углеродный наполнитель и сухую смазку, известны уже давно [1] и разрабатываются в настоящее время [2–8]. В качестве углеродного наполнителя используют дис-

персные 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 (MoS_2), соли жирных кислот, слоистые силикаты — слюды, глины. Содержание сухой смазки в триботехнических материалах на основе политетрафторэтилена не превышает 10% (мас.).

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 использовать специальные методы, повышающие адгезионное взаимодействие на границе раздела ПТФЭ—наполнитель. Для этого применяют различные способы модифицирования, одним из которых является плазмохимическая обработка УВ в среде фторсодержащих соединений, например, тетрафторэтилена [9], в растворах фторсодержащих олигомеров «Фолеокс», «Эпилам» [3, 10].

Однако несмотря на достижения некоторого эффекта при применении модифицированных УВ, полностью реализовать армирующие свойства этого высокопрочного износостойкого наполнителя не удастся в необходимой для практического применения мере. Этот негативный эффект обусловлен инертностью углеродных волокон к процессам адсорбционного взаимодействия, обусловленной особенностями технологии их получения, при которой не реализуются условия образования функциональных групп, в т. ч. полярных, в поверхностном слое УВ, которые способны образовать химические и физические связи с макромолекулами полимерных и олигомерных матриц, в том числе ПТФЭ [3, 7, 8].

Для армирования композитов на основе ПТФЭ наиболее оптимальным подходом является использование в качестве армирующего материала углеродного наполнителя — фрагментов углеродного волокна (УВ) с размером 50—150 мкм и сухой смазки — графита. Данный

материал промышленно производят под торговыми марками «Флубон», «Флувис-ЛО», «Флувис» [11].

Материал «Флубон» (и его аналог «Флувис») обладает достаточно высокой износостойкостью, превосходя по этому показателю другие аналоги — Ф4К20, Ф4Г10, содержащие дисперсные частицы углеродного наполнителя — 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).

Композиционным триботехническим материалам на основе политетрафторэтилена 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 [1, 11].

Указанные недостатки обусловлены инертностью фрагментов УВ к процессам адсорбционного взаимодействия с матрицей (ПТФЭ), вследствие чего образуется дефектный малопрочный слой на границе раздела матрица—наполнитель. Кроме того, в композитах происходит формирование кластерных структур из частиц диспергированного волокна, в которых отсутствует связующее, представляющих собой макродефекты структуры композита, а различие в форме частиц ПТФЭ и фрагментов УВ препятствует гомогенизации смеси при ее перемешивании в установках лопастного типа.

Цель данной работы — разработка составов композиционного триботехнического материала на основе политетрафторэтилена с повышенными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик,

обладающего простой технологией получения и переработки.

Для достижения цели в качестве углерод-содержащего армирующего наполнителя использовали продукты термоокислительной деструкции олигоимидов, выбранных из группы олигомалеимидоаминофенилен, олигогидроксималеимидофенилен, олигоаминофенилен, тетрамаleineимид, N,N'-бис-малеимид ненасыщенных дикарбоновых кислот, полученных при температуре 350–380 °С в течение 8–20 ч, соотношение компонентов приведено в табл. 1.

В структуре макромолекул олигоимидов, выбранных для получения композиционного материала на основе политетрафторэтилена, присутствуют различные функциональные группы —CH=CH—, —OH, —NH₂, >C=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 с применением материалов «Флубон», «Флувис» [11] 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, вызы-

вает 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, сажу, кокс. Поэтому армирующий эффект от введения продуктов термоокислительной деструкции олигоимидов существенно выше, чем при использовании углеродных частиц, полученных по другим технологиям, так как 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 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 составов композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена использовали следующие компоненты:

политетрафторэтилен марки Ф-4 (Ф4ПН, Ф4ТМ) в состоянии промышленной поставки;

углеродсодержащие армирующие наполнители;

дисперсные фрагменты углеродного волокна, полученные измельчением полуфа-

1. Соотношение компонентов используемого углеродсодержащего армирующего наполнителя

Наименование компонента	Содержание, % (мас.)
Продукты термоокислительной деструкции олигоимидов	0,1–20
Сухая смазка	0,1–10
Политетрафторэтилен	Остальное

бриката в виде лент и тканей, производимых на ОАО «Светлогорск Химволокно», марки ЛО-1-12Н [10];

сухие смазки:

графит пылевидный или коллоидный марки С-1;

олигоимиды:

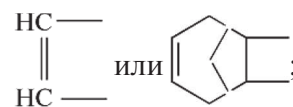
олигомалеимидоаминофенилен (ОМИАФ) (рисунок, а);

олигогидроксималеимидофенилен (МИГ-3) (см. рисунок, б);

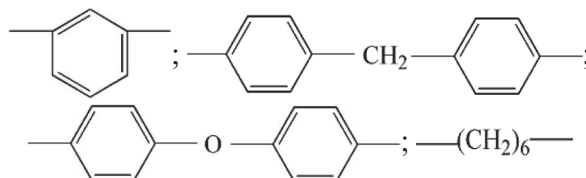
олигоаминофенилен (ОАФ) (см. рисунок, в);

тетрамалеинимид (ТМИ) (см. рисунок, д);

N,N' -бис-малеимиды ненасыщенных дикарбоновых кислот (см. рисунок, з), 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 ОМИАФ осуществляли трехстадийным способом, сначала получая олигоаминогидроксиоксифенилен, далее осуществляя его взаимодействие с малеиновым ангидридом с последующей имидизацией образовавшейся олигоамидокислоты.

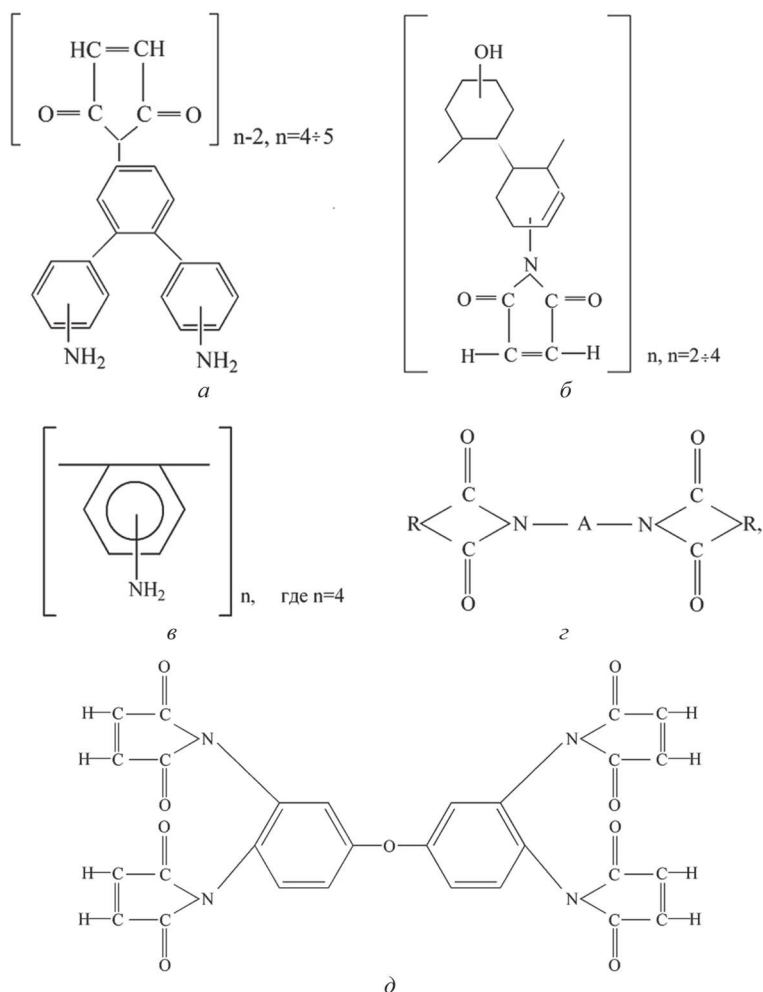
Синтез ОАФ проводили путем конденсации *n*-фенилендиамина в токе азота в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.

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

ТМИ получали низкотемпературной поликонденсацией тетрааминодифенилового эфира с малеиновым ангидридом с последующей имидизацией тетраамалеамидокислоты.

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

Композиционные триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена получали путем механического смешивания компонентов в лопастном смесителе до получения однородной консистенции. Заготовки (образцы) для проведения



Структурные формулы олигоимидов (а — ОМИАФ; б — МИГ-3; в — ОАФ; з — N,N' -бис-малеимиды ненасыщенных дикарбоновых кислот; д — ТМИ)

испытаний изготавливали по традиционной технологии [8], 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 (монолитизации) образцов из композиционных материалов на основе политетрафторэтилена 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 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, составляло 8 или 20 ч, что 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 углеродсодержащего 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 оли-

гомеров без увеличения относительной доли углерода в продукте. Такие частицы в составе композита увеличивают коэффициент трения, так как 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 трех образцов с полусферической головкой по полированной поверхности стального диска при нормальной нагрузке на три 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. 2, показатели деформационно-прочностных, триботехнических и технологических характеристик — в табл. 3.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и 3, разработанные составы композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена при равном содержании армирующего углеродного наполнителя (20% (мас.)) существенно превосходят аналог 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 оптимального содержания количества продуктов термоокислительной деструкции олигомеров (состав VI) или его уменьшение (состав V) или не обеспечивает дополнительного эффекта или уменьшает параметры прочности и износостойкости.

2. Составы композиционных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена

Компонент	Содержание, % (мас.)													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Армирующий углеродный наполнитель: углеродное волокно	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
продукты термоокислительной деструкции олигомеров: N,N'-м-фенилен-бис-малеинимида (ФБМИ)*	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	5	—	—
N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеимида (ДФОМИ)*	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
олигоаминофенилена (ОАФ)**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
олигомалеимидаминофенилена (ОМИАФ)**	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
олигогидроксилмалеимидафенилена (МИГ-3)**	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
тетрамалеинимида (ТМИ)**	0,1	5	10	20	0,05	25	—	—	—	—	10	5	5	5
Сухая смазка: графит коллоидный	0,1	5	5	10	0,05	15	5	5	5	5	—	5	5	5
дисульфид молибдена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
Политетрафторэтилен марки Ф-4М	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»), производства ОАО «Гродненский механический завод» (ТУ 6—05-14-69—79) и ОАО «Гродно Азот» (ТУ 03535279.071—99)

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

Характеристика	Шифр состава													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Прочность при растяжении, МПа	32	35	40	44	28	45	42	44	42	43	43	44	42	35
Прочность при 10% деформации, МПа	25	28	30	33	20	35	31	32	31	33	30	32	32	34
Коэффициент трения	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
Интенсивность изнашивания, 10 ⁻⁷ мм ³ /Н·м	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
Необходимость предварительной активации (обработки) наполнителя	Активация армирующего наполнителя осуществляется в процессе монолитизации (спекания) изделия (заготовки)													

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).

Выводы

Таким образом, составы триботехнических композиционных материалов на основе политетрафторэтилена характеризуются высоким уровнем деформационно-прочностных и триботехнических характеристик и более технологичны в изготовлении и переработке в изделия.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сиренко Г.А.** Антифрикционные карбопластики. Киев: 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, при-

менение / Под науч. ред. В.А. Струка. Гродно: ГрГУ имени Янки Купалы, 2012. 359 с.

4. **Цветников А.К.** Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена // Вестник ДВО РАН. 2021. № 5. С. 79—94.
5. **Бузник В.М.** Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе (Сер. «Академические чтения», вып. 61). М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. 31 с.
6. **Кангаев А.С.** Разработка технологии получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена и композитов на их основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.17.06; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск, 2013. 20 с.
7. **Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Маркова М.А., Аргунова А.Г.** Влияние способов смешения компонентов на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон // Трение и износ. 2019. № 4. С. 159—167.
8. **Васильев А.П., Стручкова Т.С., Охлопкова А.А., Алексеев А.Г., Слепцова С.А.** Влияние комбинированных наполнителей на свойства фторопластовых композитов // Полимерные материалы и технологии. 2020. № 1 (6). С. 46—53.
9. **Башлакова А.Л., Шелестова В.А., Иванов Л.Ф., Гракович П.Н.** Влияние содержания модифицированных углеродных волокон на физико-механические свойства малонаполненного ПТФЭ // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7. № 4. С. 62—67.
10. **ТУ РБ 400031289.170—2001.** Лента углеродная однонаправленная.
11. **ТУ РБ 03535279.071—99.** Композиционные материалы «Флувис».