

УДК 678.632+677.522

*М.В. Бурмістр, В.С. Бойко, О.О. Ліпко, Ю.М. Кобельчук, О.І. Михайлова, Л.І. Сула,
Т.М. Яценко, К.О. Герасименко*

ПОКРАЩЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОЇ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ МАТРИЦІ ТА БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНИСТОГО НАПОВНЮВАЧА

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Розроблено полімерний композиційний матеріал конструкційного призначення на основі модифікованого поліамідом резольного фенолоформальдегідного зв'язувача, армованого дискретним волокнистим базальтовим наповнювачем, який має підвищений комплекс фізико-механічних характеристик, а також покращені триботехнічні властивості.

Вступ

З метою покращення триботехнічних характеристик полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) найчастіше користуються методом введення до складу композиту антифрикційних добавок (АД), найбільш популярною з яких довгий час залишається графіт [1–3].

В даній роботі виконано низку досліджень з встановлення загальних закономірностей впливу введення до складу композитів антифрикційних добавок графіту, нітриду бору та дисульфиду молібдену на властивості ПКМ з підвищеним комплексом фізико-механічних і теплофізичних властивостей на основі модифікованої поліамідом термореактивної матриці, армованої базальтовим дискретним волокнистим наповнювачем [4].

Матеріали та методики

В якості зв'язувача використовувалась фенолоформальдегідна смола промислового виробництва марки ЛБС-1 (ГОСТ 901-78), до якої з метою підвищення міцності, стійкості до тертя та зниження водопоглинання полімерної матриці вводили 30 мас.% модифікованого полі-ε-капролактаму (ПА-6). Модифікований фенолоформальдегідний зв'язувач ЛБСМ-30 (МФФЗ) одержували суміщенням спирторозчинної смоли ЛБС-1 зі спиртовим розчином модифікованого ПА-6 за методикою, наведеною в роботі [5].

Як волокнистий базальтовий наповнювач використовувались базальтові волокна вітчизняного виробництва марки РБР-1 (ТУ У В.2.7-26.8-34323267-002:2009).

Препреги виготовляли просочуванням роз-

чином зв'язувача, попередньо змішаного з необхідною кількістю АД, базальтового волокна з довжиною нарізки 12 мм, кількість якого відповідала ступеню наповнення 75 мас.%, та подальшим сушінням при кімнатній температурі до вмісту легкої фракції 3,0–3,5 мас.%. Стандартні зразки ПКМ одержували гарячим пресуванням при температурі $170 \pm 10^\circ\text{C}$, питомому тиску 25 МПа і витримуванням матеріалу у пресформі 3 хв/мм товщини зразка.

Випробування стандартних зразків для одержання значень ударної в'язкості, меж міцності при статичному вигині та стисненні, теплостійкості за Мартенсом та водопоглинання здійснювались відповідно до ГОСТів для пластмас.

Коефіцієнт тертя та масовий знос одержаних матеріалів визначали за допомогою машини тертя СМТ-1 (ТУ 25.06.813) при швидкості ковзання 0,3 м/с та питомому тиску 2,5 МПа, що відповідає умовам роботи у важконавантажених вузлах тертя.

Вивчення процесу тверднення МФФЗ у складі композиційних матеріалів з дискретним волокнистим базальтовим наповнювачем з хаотичною схемою армування та вмістом АД виконувалось методом ротаційної віскозиметрії на пластометрі ППР-1 (згідно з ГОСТ 15882-84). Досліди виконувались за наступних умов: використана пресформа №1, швидкість обертання ротора 0,05 об./хв, тиск пресування – 25 МПа.

Для вивчення адгезійної взаємодії в системі полімерна матриця – наповнювач були виготовлені модельні зразки – мікропластики, які є базальтовими нитками, що просочені зв'язу-

вачем і мають в своєму складі відповідну кількість АД, з подальшим його твердненням при температурі $160 \pm 10^\circ\text{C}$. Приблизна кількість зв'язувача на волокні $\sim 25\text{--}30$ мас. %.

Для вивчення впливу типу та кількості АД на термостабільність твердненої модифікованої поліамідом фенолоформальдегідної матриці у присутності волокнистого базальтового наповнювача здійснювались термогравіметричні дослідження на дериватографі фірми MOM системи „Паулік-Паулік-Ердей”, температура $50\text{--}500^\circ\text{C}$, швидкість піднімання температури 5°C за хвилину, маса проби 500 мг.

Щільність відпресованих зразків ПКМ визначалась методом гідростатичного зважування згідно з ГОСТ 15139-69.

Обговорення результатів

Метою роботи було здійснення досліджень зі створення ПКМ з покращеними триботехнічними властивостями на основі раніше розроблених композитів [4], до складу яких входили модифікована поліамідом фенолоформальдегідна матриця на основі зв'язувача ЛБСМ-30 та дискретний волокнистий базальтовий наповнювач з довжиною волокон 12 мм. В якості АД використовувались графіт, дисульфід молібдену (MoS_2) та нітрид бору (BN) в кількості від 3 до 10 мас. %.

Для здійснення досліджень була виготовлена низка композицій зі ступенем наповнення 75 мас. % і типом та кількістю АД, вміст яких наведено у табл. 1. Кількість АД розраховувалась від волокнистого базальтового наповнювача

ча у складі композиції.

Для вивчення адгезійної взаємодії поверхонь волокнистого базальтового наповнювача та полімерної модифікованої поліамідом фенолоформальдегідної матриці з вмістом АД досліджувались модельні зразки — мікропластики на розривну міцність та відносне подовження.

Результати випробувань, які наведені в табл. 2, опосередковано свідчать про міцну адгезію модифікованого фенолоформальдегідного зв'язувача до поверхні базальтового волокна у присутності усіх типів АД у складі мікропластику.

Встановлено, що присутність графіту підвищує розривну міцність мікропластиків на 7,7%, та знижує відносне подовження на 14%.

Присутність нітриду бору і дисульфиду молібдену веде до значно більшої розривної міцності зразків на 41% і 52% відповідно, відносне подовження змінюється незначно для нітриду бору, однак більш суттєво у випадку дисульфиду молібдену — на 4% і 23% відповідно. Одержані результати свідчать про збільшення жорсткості структури полімерної матриці.

Таким чином, можливо стверджувати, що присутність АД у кількості від 3 до 7 мас. % від кількості наповнювача веде до збільшення адгезійної взаємодії поверхонь модифікована поліамідом полімерна матриця — волокнистий базальтовий наповнювач.

Основною умовою в процесі перероблення композиційних матеріалів є вимога завершення процесу ущільнення матеріалу і формування виробу, для чого здійснювались дослідження

Таблиця 1

Тип і кількість АД в складі композицій

№ композиції	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-8	К-9	К-10	К-11	К-12	К-13
Тип АД	—	Графіт				Нітрид бору				Дисульфід молібдену			
АД, мас. %	—	3	5	7	10	3	5	7	10	3	5	7	10

Таблиця 2

Результати досліджень впливу вмісту антифрикційних добавок на міцнісні властивості мікропластиків на основі модифікованого поліамідом зв'язувача ЛБСМ-30 і базальтової нитки

№ композиції	Тип антифрикційної добавки	Кількість АД, мас. %	Розривна міцність, Н	Відносне подовження, %
К-1	—	—	104,0	6,4
К-2	графіт	3	106,6	6,0
К-3		5	107,0	6,2
К-4		7	109,4	5,9
К-5		10	107,8	5,7
К-6	BN	3	112,4	6,5
К-7		5	130,0	6,7
К-8		7	127,7	6,7
К-9		10	124,4	6,4
К-10	MoS_2	3	114,9	6,3
К-11		5	140,7	5,5
К-12		7	129,7	5,3
К-13		10	112,8	5,1

впливу типу та кількості АД у складі препрегів ПКМ на кінетику тверднення композицій методом ротаційної віскозиметрії на пластометрі ППР-1 за методом Б, який дозволяє одержати кінетичні криві тверднення матеріалу. Випробування виконувались при температурі 170°C, яка відповідає умовам перероблення препрегів, при різному часі витримання до виходу кривих на плато, що дозволяє визначити час витримання у пресформі. Одержані криві залежності часу тверднення композицій від типів та кількості АД у складі ПКМ наведені на рисунку 1, а–1, в.

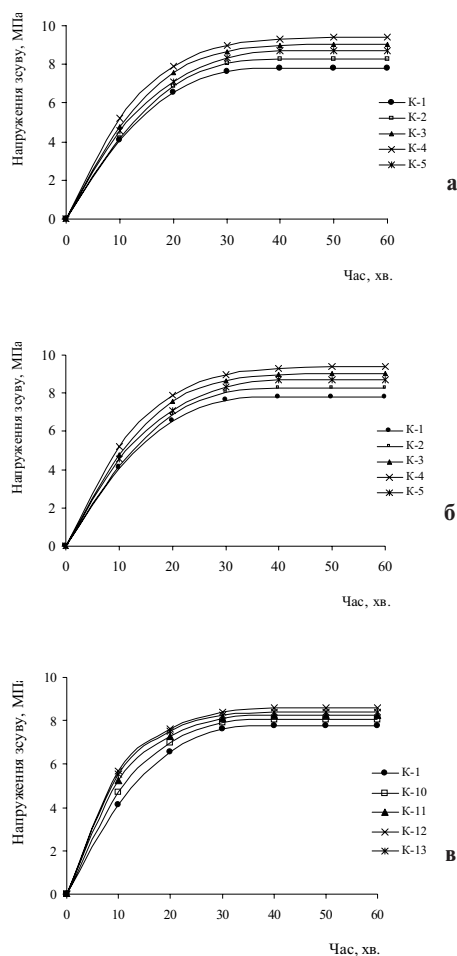


Рис. 1. Кінетичні криві тверднення ПКМ з різним вмістом АД: а – графіту; б – нітриду бору; в – дисульфиду молібдену

Встановлено, що введення усіх типів АД практично не впливає на швидкість тверднення: значення напруження зсуву максимальні при часі тверднення 25–30 хв як для композиції без вмісту АД, так і для композицій з вмістом АД від 3 мас.% до 10 мас.%.

Значення напруження зсуву корелює з міцнісними властивостями ПКМ, виходячи з цього можна стверджувати, що додавання 3–7 мас.% АД веде до зміцнення властивостей композитів, додавання 10 мас.% графіту і дисульфід-

ду молібдену не знижує властивості, але і не покращує їх в порівнянні з вмістом до 7 мас.%, а у випадку нітриду бору крива тверднення йде нижче, ніж крива без вмісту АД, що свідчить про погіршення властивостей матеріалу.

Таким чином, оптимальним вмістом АД у складі ПКМ є 3–7 мас.%, більш детальні уточнення можуть виявити дослідження фізико-механічних, теплофізичних та триботехнічних властивостей ПКМ.

Для вивчення впливу типу та кількості АД на термостабільність отвердненого ЛБСМ зв'язувача на поверхні базальтового волокнистого наповнювача здійснювались термогравіметричні дослідження на дериватографі фірми МОМ системи „Паулік-Паулік-Ердей” на зразках отверднених волокнитів зі складом ПКМ згідно з табл. 1. Дослідження, результати яких наведені на рисунку 2, а–2, в, показали, що характер усіх термогравіметричних кривих приблизно однаковий: у межах температур від 50° до 150°C спостерігається невеликий ефект, який пов'язаний з доотвердненням зв'язувача, при якому видаляються леткі продукти та волога, значно більша втрата маси спостерігається в інтервалі температур 300–500°C, що пов'язано з термічною деструкцією полімерного зв'язувача.

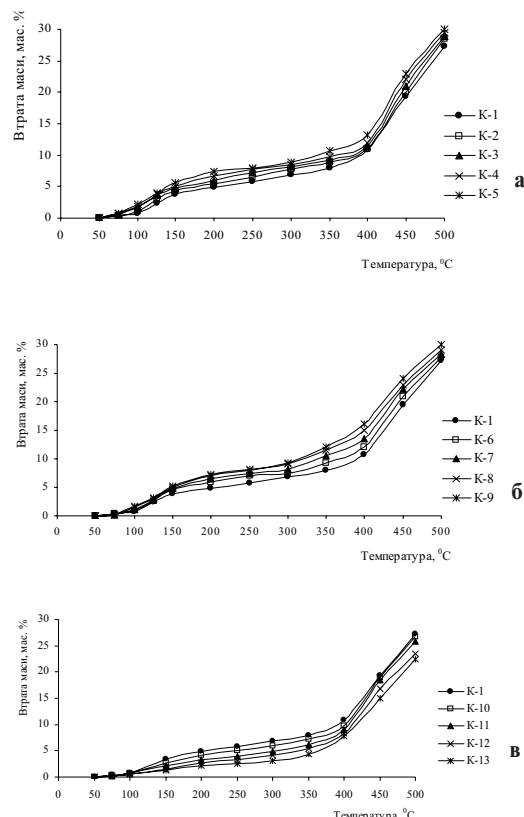


Рис. 2. Термостабільність ПКМ з різним вмістом АД: а – графіту; б – нітриду бору; в – дисульфиду молібдену

З одержаних термогравіметричних кривих видно, що введення усіх типів АД у кількості до

Результати досліджень впливу типу та кількості АД на властивості ПКМ на основі модифікованої поліамідом ЛБСМ-30 матриці та базальтового наповнювача

№ композиції	Тип АД	Масова частина АД, мас. %	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при:		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %	Щільність, кг/м ³	Триботехнічні характеристики	
				статичному вигині	стисненні				коефіцієнт тертя	масовий знос, мг/см ² ·км
К-1	—	—	146	383	165	>300	0,25	2094	0,25	1,55
К-2	графіт	3	148	390	171	>300	0,24	2092	0,21	1,31
К-3		5	149	414	173	>300	0,23	2090	0,18	1,08
К-4		7	152	430	171	>300	0,23	2086	0,11	0,67
К-5		10	140	409	162	285	0,25	2070	0,12	0,89
К-6	BN	3	149	399	167	>300	0,22	2090	0,20	1,21
К-7		5	153	403	167	>300	0,22	2085	0,13	1,04
К-8		7	140	402	166	280	0,22	2072	0,11	0,62
К-9		10	135	394	155	250	0,22	2017	0,13	0,71
К-10	MoS ₂	3	151	405	177	>300	0,22	2100	0,19	1,18
К-11		5	155	423	178	>300	0,21	2135	0,11	1,01
К-12		7	153	439	175	>300	0,21	2169	0,11	0,59
К-13		10	141	424	170	290	0,22	2158	0,12	0,67

5 мас.% підвищує термостабільність композиційних матеріалів, оскільки спостерігається менше видалення легкої фракції при збільшенні температури, при вмісті АД 7 мас.% її кількість наближається до кількості легкої фракції у матеріалі без вмісту АД, а подальше збільшення АД до 10 мас.% веде до погіршення термостабільності, що можливо пояснити утрудненням структурування полімерної сітки матриці у присутності великої кількості АД. Найменша втрата маси спостерігалась у випадку композитів, які містять у якості АД дисульфід молібдену.

Основною метою роботи було одержання конструкційного ПКМ з покращеними триботехнічними характеристиками, для чого були відпресовані стандартні зразки, результати випробувань яких наведені в табл. 3.

Отримані результати здійснених досліджень показали, що введення всіх типів АД в кількості від 3 мас.% до 10 мас.% в складі наповнювача призводить до підвищення фізико-механічних властивостей, водопоглинання, значно покращує триботехнічні характеристики ПКМ і тільки додавання 10 мас.% АД знижує теплостійкість композитів у випадку графіту на 15°C, нітриду бору на 50°C, дисульфиду молібдену на 10°C.

Найбільше покращення властивостей спостерігалось при введенні АД до 7 мас.%, подальше додавання АД до 10 мас.% дещо знижує триботехнічні, фізико-механічні властивості і теплостійкість, що може пояснюватись ускладненнями при структуруванні полімерної сітки матриці у присутності великої кількості АД.

Таким чином введення графіту, нітриду

бору, дисульфиду молібдену підвищує ударну в'язкість до 4,1%, 4,6%, 6,2%, межу міцності при статичному вигині до 13%, 5,2%, 15%, при стисненні — до 3%, 1%, 7,9%, водопоглинання — до 8%, 12%, 16% відповідно. Триботехнічні характеристики покращились для цього ряду АД: коефіцієнт тертя у 2,3 рази, масовий знос у випадку графіту в 2,3 рази, нітриду бору в 2,5 рази, дисульфиду молібдену в 2,6 рази.

Висновки

Таким чином, в результаті виконаної роботи вивчено вплив антифрикційних добавок — графіту, дисульфиду молібдену та нітриду бору на властивості ПКМ та встановлено, що найкращі результати одержані з використанням в якості АД дисульфиду молібдену. Розроблено матеріал конструкційного призначення на основі модифікованого поліамідом резольного фенолоформальдегідного зв'язувача, армованого дискретним волокнистим базальтовим наповнювачем, який має підвищений комплекс фізико-механічних і теплофізичних характеристик, а також покращені триботехнічні властивості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 99778 Україна, МПК⁷ C 08 L 61/10, F 16 C 33/12. Антифрикційний полімерний композиційний матеріал / Ліпко О.О., Бурмістр М.В., Кобельчук Ю.М., Михайлова О.І. (Україна). — № а 2011 02347; Заявл. 28.02.11; Опубл. 10.01.12, Бюл. № 1. — 3 с.
2. Study on the structural evolution of modified phenol-formaldehyde resin adhesive for the high-temperature bonding

of graphite / Jigang Wang, Nan Jiang, Quanguo Guo, Lang Lui, Jinren Song // Journal of Nuclear Materials. — 2006. — № 348. — P.108-113.

3. *Третьяков А.О., Баишаник П.І., Бурмістр М.В.* Дослідження властивостей і розрахунок роботоздатності базальтопластиків, модифікованих графітом / *Вопр. хімії и хім. технології.* — 2001. — № 6. — С.44–46.

4. *Полімерні композиційні матеріали на основі термоактивних фенолоформальдегідних смол, модифікованих*

поліамідом, та базальтового волокнистого наповнювача / *Бурмістр М.В., Бойко В.С., Ліпко О.О., Михайлова О.І., Кобельчук Ю.М., Герасименко К.О., Ященко Т.М.* // *Вопр. хімії и хім. технології.* — 2012. — № 6 — С.68–73.

5. *Розробка* термоактивних зв'язувачів на основі фенолоформальдегідних смол, модифікованих поліамідом, для полімерних композиційних матеріалів / *Бурмістр М.В., Бойко В.С., Ліпко О.О., Михайлова О.І., Федосєєва О.О., Кобельчук Ю.М., Герасименко К.О.* // *Вопр. хімії и хім. технології.* — 2012. — № 3 — С.73–77.

Надійшла до редакції 8.10.2013