

На правах рукописи



Корабельников Дмитрий Валерьевич

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРНЫХ ФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДОБАВКАМИ
ПОЛИМЕТИЛЕН-И-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Бийск – 2012

Работа выполнена в Бийском технологическом институте (филиале) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова».

Научный руководитель	кандидат химических наук, доцент Ленский Максим Александрович
Официальные оппоненты:	Ишков Алексей Владимирович, доктор технических наук, доцент ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» Хвостов Станислав Александрович, кандидат технических наук, с.н.с. ООО «Научно-исследовательская организа- ция СИБУР-Томскнефтехим»
Ведущая организация	Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «29» мая 2012 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.08 в Бийском технологическом институте (филиале) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» по адресу: 659305, Алтайский край, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бийского технологического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Автореферат разослан « 26 » апреля 2012 года.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Верещагин А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С развитием техники растут средние скорости движения транспортных (автомобильных, железнодорожных и авиационных) средств, что приводит к увеличению количества циклов торможения. В процессе торможения кинетическая энергия переходит в тепло, при этом температура внутри тормозной накладки (колодки) повышается до 800 °С и более. В связи с этим поиск новых компонентов, способных улучшать физико-механические и трибологические характеристики полимерных фрикционных композиций, работающих в высоконагруженных узлах трения в процессах торможения, является весьма актуальным.

Фрикционные композиции используются достаточно широко. В основополагающих работах российских ученых Бартенева, Балжина и др. ученых предложены различные теории трения полимерных композиций.

К фрикционным композиционным материалам предъявляют ряд жестких требований с целью обеспечения правильной и бесперебойной работы тормозных систем, в частности: высокие значения коэффициента трения и малая его зависимость от температуры; высокая термостойкость; высокие прочность и упругость; хорошая теплопроводность; высокая износостойчивость; стойкость к действию гидравлических жидкостей (бензина и воды); бесшумность в процессе эксплуатации; низкая токсичность компонентов и низкая стоимость. В связи с этим практический интерес представляет получение таких материалов с прогнозируемым комплексом свойств.

В состав современных тормозных накладок (колодок) входит большое количество различных компонентов: полимерное связующее (синтетические каучуки, фенольные смолы), минеральные наполнители (асбест, волластолит, минеральная вата), технологические добавки (углерод, графит, барит, стружки металлов, глинозем и другие) и система вулканизации.

Основными недостатками используемых фрикционных композиционных материалов, применяемых для изготовления тормозных накладок (колодок), являются относительно низкие физико-механические характеристики при повышенных температурах, что вызвано малой термостойкостью полимерного связующего, а также значительное изменение коэффициента трения в зависимости от температуры, что зачастую приводит к снижению тормозной эффективности накладки (колодки) или вовсе к отказу тормозной системы.

Эти недостатки можно устранить двумя способами: созданием принципиально новых термостойких связующих либо модифицированием уже известных полимерных фрикционных композиционных материалов. Создание новых связующих является отдельной самостоятельной задачей. В данной работе рассмотрен способ модификации полимерных фрикционных композиций.

В связи с этим **целью** настоящей работы является увеличение прочностных характеристик, износо- и термостойкости полимерных фрикционных композитов, работающих в высоконагруженных узлах трения, добавками полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд **задач**:
- исследовать кинетику вулканизации полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, определить параметры процесса, при которых достигается максимальное содержание гель-фракции;
- определить содержание полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в модельной композиции на базе синтетических каучуков СКИ-3 и СКД,

при котором прочностные характеристики (изгибающее напряжение в момент разрушения, σ_f , модуль упругости при поперечном изгибе E_f и разрушающее напряжение при сжатии, $\sigma_{ср}$) достигают максимальных значений;

- исследовать влияние полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (при содержании, определенном на модельной композиции) на прочностные характеристики серийно-выпускаемых полимерных фрикционных композиций марок БАТИ 231 и 143-63;

- изучить изменение эксплуатационных характеристик модифицированных полимерных фрикционных композиций, в частности, трибологических (коэффициент трения μ , износ и интенсивность изнашивания) на машине трения типа СИАМ, термостойкости методом дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА), прочности после воздействия высоких (300–450 °С) температур и при циклической нагрузке методом динамического механического анализа (ДМА).

Объекты, предметы и методы исследования. Объектами исследования являются полимерные фрикционные композиционные материалы. Предметы исследования: полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, отвержденный серной системой, а также полимерные фрикционные композиционные материалы, модифицированные данным борорганическим полимером, представляющие собой гетерогенные высоконаполненные полимерные системы, которые состоят из твердых порошкообразных наполнителей и отверждаемого связующего.

В работе применялись методы исследования отверждения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты золь-гель методом. Изучение высоконаполненных полимерных композиционных материалов осуществлялось методами исследования на изгиб (ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 25.604-82) и на сжатие (ГОСТ 4651-82), динамического механического анализа, а также дифференциального термогравиметрического анализа.

Научная новизна. Впервые показана возможность повышения износостойкости, величины коэффициента трения и стабильности его значений при повышении температуры, прочностных и термомеханических характеристик полимерных фрикционных материалов как на основе каучуков (марок СКН-26, СКМС-30, СКИ-3 и СКД), так и на основе фенольного связующего (марки СФП) модификацией полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты. Проведена оценка изменений термической стойкости и температуры стеклования методами ДТГА и ДМА.

Практическая значимость и реализация работы состоит в том, что исследуемый полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты может быть использован при изготовлении тормозных накладок (колодок) в качестве добавки-модификатора, повышающей прочность, термостойкость и износостойкость фрикционной композиции. В условиях производства (ОАО «Барнаульский завод асбестовых технических изделий») показана возможность получения фрикционных тормозных накладок марок БАТИ 231 и 143-63 с улучшенными эксплуатационными характеристиками путем введения борорганического полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, Федеральная программа «У.М.Н.И.К.», государственные контракты № 7353р/10217, 8985р/14031.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались: на I Всероссийской научно-технической конференции моло-

дых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных энергетических материалов» (Бийск, 2006 г.); на III и IV Всероссийских научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2009, 2010 гг.); на XI Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении» (Брянск, 2010 г.); на III Научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов» (Бийск, 2010 г.); на XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011 г.); на V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2011 г.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- исследования кинетики вулканизации полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты при температурах 190–220 °С;
- результаты по повышению прочностных характеристик полимерных композиционных материалов на основе каучуков СКИ-3 и СКД за счет добавления полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты;
- результаты по повышению термо- и износостойкости модифицированных полимерных композиционных материалов на основе каучуков СКИ-3 и СКД, а также серийно-выпускаемых фрикционных композиций, применяемых при изготовлении тормозных накладок для автомобилей семейства МАЗ и БелАЗ, по сравнению с немодифицированными;
- результаты по исследованию коэффициента трения, износостойкости, снижения интенсивности истирания полимерных фрикционных композиций, применяемых при изготовлении тормозных накладок для автомобилей семейства МАЗ и БелАЗ на машине трения типа СИАМ;
- результаты динамического механического исследования полимерных фрикционных композиций в диапазоне температур от минус 80 °С до плюс 250 °С;
- результаты дифференциального термогравиметрического анализа исследуемых полимерных фрикционных композиций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 работы в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертационных исследований.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 126 наименований и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

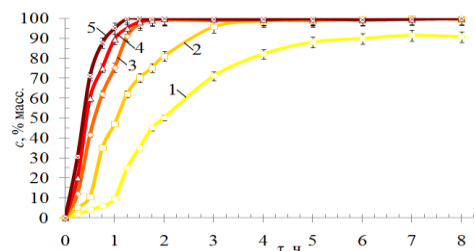
Во **введении** обоснована актуальность диссертации, сформулированы цель, задачи, показаны объекты исследования, основные положения, выносимые на защиту, оценены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава является обзором литературы, где изложены сведения о связующих полимерных композициях, показаны основные методы и принципы модификации полимерных материалов, описано применение борорганических соединений в качестве связующих и модификаторов прочности полимерных композиций на основе каучуков СКИ-3 и СКД. Показана возможность использования различных наполнителей полимерных фрикционных компози-

ций, описаны основные теории прочности полимерных композиций, рассмотрены вулканизация и основные компоненты серной системы, приведены взаимодействия фенолов и серы и вулканизация каучуков в присутствии фенольных смол. Глава заканчивается обоснованием выбора направлений исследований.

Во **второй главе** описаны основные материалы, использовавшиеся в работе и методы испытаний полимерных фрикционных композиций.

Третья глава посвящена описанию результатов экспериментов и их обсуждению. Исследование температурных и временных режимов отверждения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты с серной системой проводили золь-гель методом. На рисунке 1 показана кинетика отверждения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты с серной системой при температурах 190–220 °С.



1 – при 180 °С; 2 – при 190 °С;
3 – при 200 °С; 4 – при 210 °С;
5 – при 220 °С.
Рисунок 1 – Влияние температуры и времени τ вулканизации полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты с серной системой на содержание гель-фракции c

Установлено, что при 180 °С максимальное значение содержания гель-фракции достигается при 6 часах вулканизации и составляет 90 %. При этом свыше 6 часов вулканизации наблюдается «плато» на кинетической кривой. Период индукции при данной температуре составляет около 1 часа.

При 190 °С максимальное значение содержания гель-фракции также достигается при 6 часах вулканизации и составляет 99,5 %, а период индукции – 30 минут. В ходе вулканизации при температурах 200 °С и выше максимальное значение содержания гель-фракции составляет 99,5 % и достигается при 1,5–2 часах отверждения. Период индукции – 15 минут.

Для оценки влияния добавок борорганического модификатора была выбрана модельная композиция, наиболее простая в изготовлении в лабораторных условиях, которая имеет следующий состав, % масс.: волластонит («Воксил 100») – 53,90; барит – 22,60; каучуков СКИ-3 – 5,53; каучук СКД – 5,53; сера – 3,50; графит – 3,00; индустриальное масло (И-20) – 1,94; углерод технический – 1,70; тиурам – 1,50; оксид цинка – 0,50; каптакс – 0,03. В данной композиции асбест заменен волластонитом.

Основными характеристиками данной композиции являются разрушающее напряжение при изгибе σ_f и при сжатии $\sigma_{ср}$. Полученные зависимости σ_f и $\sigma_{ср}$ модельной базовой композиции (без введения модификатора) от температуры и времени отверждения представлены на рисунках 2 и 3.

Указанные характеристики достигают высоких значений в течение 30 минут отверждения. Увеличение времени вулканизации до 60 минут не приводит к значительному изменению прочности как при сжатии, так и при изгибе, а при дальнейшем увеличении времени вулканизации до 90 и 120 минут происходит незначительная термодеструкция, что приводит к снижению прочности полимерной композиции на 5–10 %.

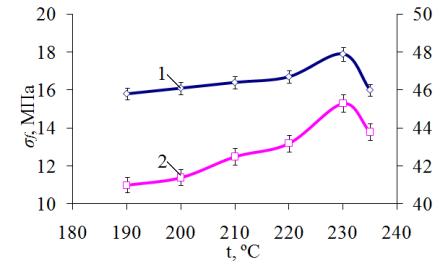


Рисунок 2 – Влияние температуры вулканизации t на разрушающее напряжение при изгибе σ_f (1) и при сжатии σ_{cp} (2) модельного композиционного материала (таблица 1)

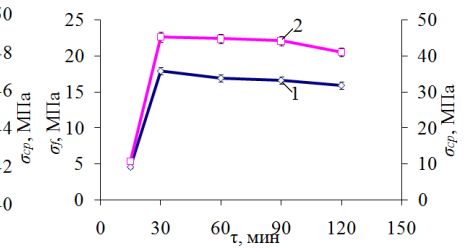
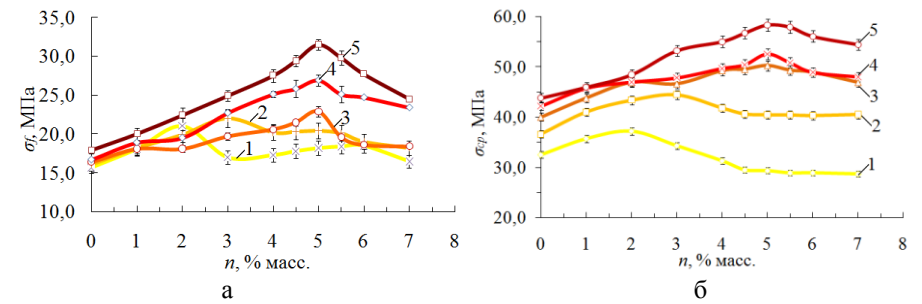


Рисунок 3 – Зависимость разрушающего напряжения при изгибе σ_f (1) и при сжатии σ_{cp} (2) модельной композиции от времени отверждения τ при температуре 230 °C

Влияние содержания полиметилен- n -трифенилового эфира борной кислоты на прочностные характеристики и термостойкость модельной полимерной композиции изучали при времени отверждения 30 минут (рисунок 3) и температуре 230 °C (рисунок 2). Результаты представлены на рисунке 4.



1 – 190 °C; 2 – 200 °C; 3 – 210 °C; 4 – 220 °C; 5 – 230 °C

Рисунок 4 – Зависимость разрушающего напряжения при изгибе σ_f (а) и при сжатии σ_{cp} (б) модельной композиции от содержания модификатора n при температуре отверждения 190–230 °C

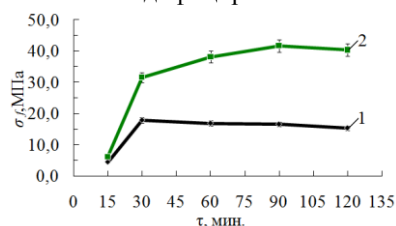
Из данных (рисунок 4, а) видно, что при температурах 190 °C и 200 °C максимальное значение изгибающего напряжения в момент разрушения σ_f достигается при содержании модификатора 2 % и 3 %, и составляет 21,0 и 22,0 МПа соответственно. При более высоких температурах отверждения (210–230 °C) максимальное увеличение прочности наблюдается при содержании модификатора 5 % масс., при 210 °C прочность возрастает с 16,4 до 22,9 МПа (на 40 %), при 220 °C прочность модельной композиции возрастает с 16,7 до 26,7 МПа (на 60 %), а при температуре отверждения 230 °C повышенные прочности при изгибе составляет 75 % (с 17,9 до 31,5 МПа) относительно немодифицированной композиции.

При сжатии (рисунок 4, б) максимальное увеличение прочности, при температурах вулканизации 190 °C и 200 °C, как и при испытаниях на изгиб, наблюдается в области содержания полиметилен- n -трифенилового эфира борной кислоты 2–3 % масс. и составляет 15 % и 21 % соответственно. В ходе

вулканизации полимерной композиции при более высоких температурах (210–230 °С) максимальное увеличение прочности достигается при введении 5 % масс. борорганического модификатора. При температуре 210 °С прочность увеличивается на 25 % (с 40,0 до 50,2 МПа), при 220 °С на 24,5 % (с 42,2 до 52,5 МПа), а при 230 °С прочность при сжатии возрастает на 33 % (с 43,8 до 58,3 МПа) относительно немодифицированной композиции.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при температурах вулканизации 190–200 °С борорганический модификатор взаимодействует с серой в незначительной степени, следовательно, его влияние как модификатора связующего не достигается, и он выступает в роли наполнителя. Это явление вполне согласуется с результатами по кинетике вулканизации борорганического полимера (рисунок 1).

На рисунке 5 представлено влияние времени вулканизации на прочностные характеристики базовой и модифицированной (5 % масс.) модельной композиции. Из данных рисунка видно, что максимальное значение прочности (рисунок 5) базовой модельной композиции достигается за время вулканизации 30 минут и составляет 17,9 МПа. Дальнейшее увеличение времени вулканизации до 120 минут приводит к незначительному (5–10 %) снижению прочности композиции. Для модифицированной композиции максимальное значение прочности достигается при времени вулканизации 90 минут и составляет 41,6 МПа. При 120 минутах вулканизации прочность модифицированной композиции начинает снижаться, вероятно, за счет термодеструкции каучуковой основы. При этом значения прочности при изгибе композиции, модифицированной борорганическим полимером, в 1,75–2,50 раза выше по сравнению с немодифицированной.



1 – база; 2 – с 5 % масс. борполимера
Рисунок 5 – Зависимость разрушающего напряжения σ_r при изгибе базовой и модифицированной модельной композиций от времени τ отверждения при 230 °С

Оценку износостойчивости модельных полимерных композиций определяли на машине трения 2070 СМТ 1, пара трения стальной ролик и пластина полимерного композиционного материала. Оценку износостойкости производили по площади лунки износа S_{cp} модифицированной и базовой композиций. Для базовых образцов средняя площадь лунки износа S_{cp} составила 5,395 мм², а для модифицированных образцов S_{cp} составила 3,946 мм². Таким образом, износостойкость полимерной композиции, модифицированной полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты, на 25 % выше относительно базовой.

В результате изучения модельной композиции установлено, что при содержании 5 % масс. полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты достигаются максимальные прочностные характеристики.

В условиях производства ОАО «Барнаулский завод асбестовых технических изделий» (ОАО «Бз АТИ») была проведена модификация серийно-выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 (предназначены для обеспечения необходимой эффективности торможения в тормозных устройствах гру-

зовых автомобилей семейства МАЗ-5440 и автобусах МАЗ-103, ТУ 2571-002-05759706-2006) и асбестовой композиции (а/к) 143-63 (предназначена для обеспечения необходимой силы трения в тормозных устройствах грузовых автомобилей БелАЗ и Могилевского автозавода, ТУ 38.114160-88), компонентный состав которых представлен в таблице 1. Модификацию композиций проводили путем введения 5 % масс. полидисперсного порошка полиметилена-трифенилового эфира борной кислоты сверх 100 % состава, указанного в таблице 1, при этом технология изготовления накладок не изменялась. Модифицированные композиции обозначали буквенным символом «М».

Таблица 1 – Компонентный состав тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63

Номер п/п	Наименование компонентов	Содержание, % масс.	
		БАТИ 231	143-63
1	СКМС-30АРКМ-15, ГОСТ 11138-79	-	19,25
2	СКН-26СМ, ТУ 229491-057-05766793-05	10,00	-
3	СФП-011Л, ТУ 2257-111-05015227-2006	5,00	-
4	Асбест, ГОСТ 12871-93	-	39,30
5	Концентрат баритовый, ГОСТ 4682-84	52,65	32,75
6	Углерод технический, ГОСТ 7885-86	10,00	5,25
7	Базальтовая вата, ГОСТ 4640-93	15,00	-
8	Медесодержащий наполнитель	5,00	-
9	Тиурам Д, ГОСТ 740-76	0,05	0,15
10	Сера, ГОСТ 127.1-93	2,00	3,30
11	Каптакс, ГОСТ 739-74	0,30	-

Серийно-выпускаемые полимерные композиции, как базовые, так и модифицированные, были подвержены испытаниям на прочность, результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Прочностные характеристики композиций

Характеристика	Композиция		Увеличение прочности, %
	исходная	модифицированная	
Безасбестовая композиция БАТИ			
Разрушающее напряжение σ_f при изгибе, МПа	36,6±0,4	44,9±0,5	22,7
Модуль упругости E_f при поперечном изгибе, МПа	401,9±13,6	471,8±16,2	17,4
Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$ при сжатии, МПа	69,7±1,6	94,6±2,4	35,7
Асбестосодержащая композиция 143-63			
Разрушающее напряжение σ_f при изгибе, МПа	23,0±0,3	40,2±0,5	74,8
Модуль упругости E_f при поперечном изгибе, МПа	302,2±13,4	420,5±14,1	39,1
Разрушающее напряжение $\sigma_{ср}$ при сжатии, МПа	40,6±1,1	62,0±1,5	52,7

Из данных таблицы видно, что модификация безасбестовой фрикционной композиции (БАТИ 231) полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты приводит к повышению прочностных характеристик. При введении борорганического полимера увеличивается значение разрушающего напряжения при изгибе на 22,7 %, а при сжатии на 35,7 % относительно немодифицированной композиции.

При модификации асбестосодержащей полимерной фрикционной композиции (143-63) наблюдается значительное увеличение прочности: при изгибе на 75 %; а при сжатии на 50 % относительно немодифицированной. Такое повышение прочности после модификации асбестосодержащей полимерной композиции можно объяснить образованием дополнительной сетки борорганического полимера в структуре композита либо повышением адгезионной прочности на границе раздела «полимер–наполнитель» за счет наличия в структуре модификатора атома бора, имеющего высокую адгезию к силикатам.

Трибологические характеристики базовых и модифицированных композиций марок БАТИ и 143-63 проводились на машине трения типа СИАМ при различных температурах (результаты представлены на рисунке 6 и в таблице 3).

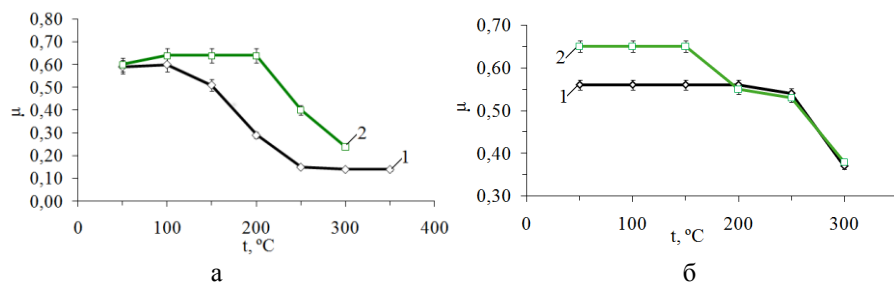


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента трения μ от температуры t для безасбестовой (а) и асбестосодержащей композиции (б)

Из данных рисунка 6, а видно, что на начальных этапах, при температуре в зоне трения 50 °С, коэффициент трения для обоих образцов составляет 0,6. Для базовой композиции дальнейшее увеличение температуры до 250 °С приводит к практически линейному снижению коэффициента трения до 0,15. При более высоких температурах значение коэффициента стабилизируется и остается неизменным до конца испытаний (350 °С).

В отличие от базовой для образца модифицированной композиции высокое значение коэффициента трения сохраняется от начала испытаний до 200 °С и составляет приблизительно 0,65. Начиная с 200 °С до 300 °С наблюдается линейное снижение значения коэффициента трения до 0,24. При этом значения коэффициента трения в контрольных точках для образцов БАТИ 231 М в 1,5–2 раза выше, чем для образцов базовой композиции. Свыше 300 °С образцы БАТИ 231 М нагреть не удалось, что, вероятно, вызвано увеличением теплоемкости композиции за счет добавки борполимера, имеющего высокую термостойкость.

Для асбестосодержащих композиций (рисунок 6, б) при начальных температурах в зоне трения (до 150 °С) сохраняются стабильные значения коэффициента трения. Однако образцы, модифицированные полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты (143-63 М), имеют более высокое

значение коэффициента трения (0,65), что на 16 % выше относительно немодифицированной композиции (0,56). Следует отметить, что в отличие от безасбестовых композиций при испытаниях тормозных накладок марок 143-63 и 143-63 М количество циклов торможения не одинаково. Так, базовая композиция (143-63) выдержала 30 циклов нагружений, после чего разрушилась, а композиция, модифицированная борполимером сохраняет характеристики при 90 циклах нагружений, данное обстоятельство обусловлено низкой прочностью и термостойкостью образцов базовой композиции.

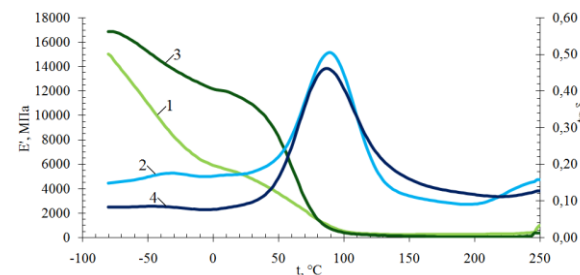
Данные таблицы 3 показывают, что модифицированные композиции в 2 раза более устойчивы к истиранию. Кроме того, для модифицированных композиций интенсивность износа в 2 раза ниже по сравнению с образцами серийно-выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63.

Таблица 3 – Износ и интенсивность износа композиций марок БАТИ и 143-63

Обозначение образца	Линейные износ, мм	Интенсивность износа, $10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$	Коэффициент трения, μ
БАТИ 231	0,26	0,13	0,35
БАТИ 231 М	0,12	0,05	0,48
143-63	0,12	0,12	0,47
143-63 М	0,07	0,06	0,56

Также все исследуемые полимерные фрикционные композиции (модельная, БАТИ и 143-63) были подвергнуты динамическим механическим испытаниям в диапазоне температур от минус 70 °С до плюс 250 °С. На рисунке 7 показаны динамические механические испытания базовой и модифицированной модельной композиции.

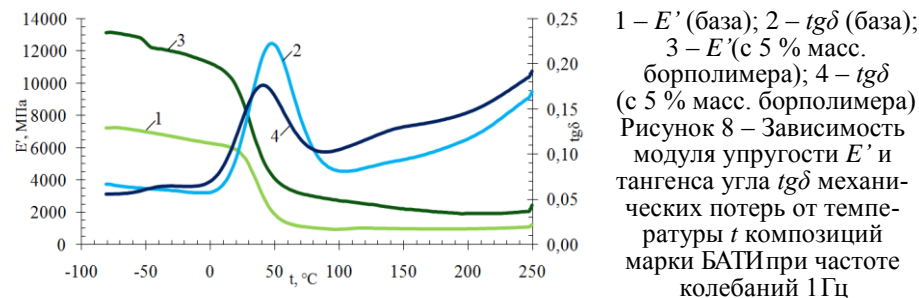
Из данных рисунка 7 видно, что введение борорганического модификатора с увеличением температуры приводит к снижению скорости падения модуля упругости приблизительно в два раза. Значения модуля упругости после модификации в 2 раза выше (при температуре 20 °С) относительно немодифицированной композиции. Модификация композиции приводит к незначительному снижению величины тангенса угла механических потерь с 90 °С до 85 °С. Таким образом, модификация модельной композиции полиметилтен-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты в количестве 5 % масс. повышает и стабилизирует значение модуля упругости.



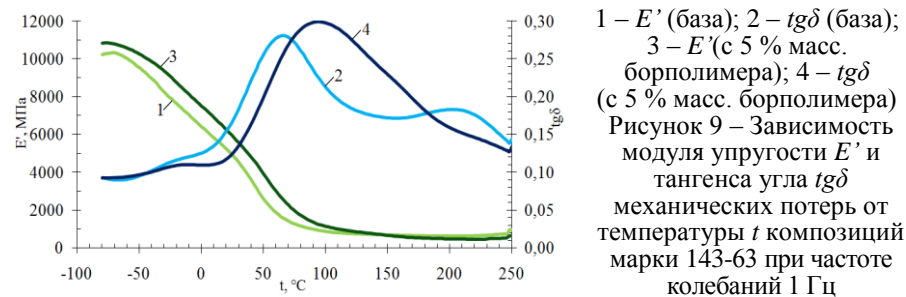
1 – E' (база); 2 – $tg\delta$ (база);
3 – E' (с 5 % масс. борполимера); 4 – $tg\delta$ (с 5 % масс. борполимера)
Рисунок 7 – Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла $tg\delta$ механических потерь от температуры t модельной полимерной композиции при частоте колебаний 1 Гц

Для безасбестовых композиции марки БАТИ (рисунок 8) введение борорганического модификатора приводит к увеличению модуля упругости на 80 % (температура минус 50 °С). С увеличением температуры до 20 °С модуль упругости модифицированной композиции превышает значение модуля не-

модифицированной на 65 %, при этом происходит одновременное снижение значения тангенса угла механических потерь, характеризующего отношение модуля упругости потерь к модулю упругости, т.е. наблюдается динамическое демпфирование (повышается доля эластической деформации модифицированной композиции). Стоит отметить, что скорость изменения модуля упругости модифицированной композиции выше, чем базовой.



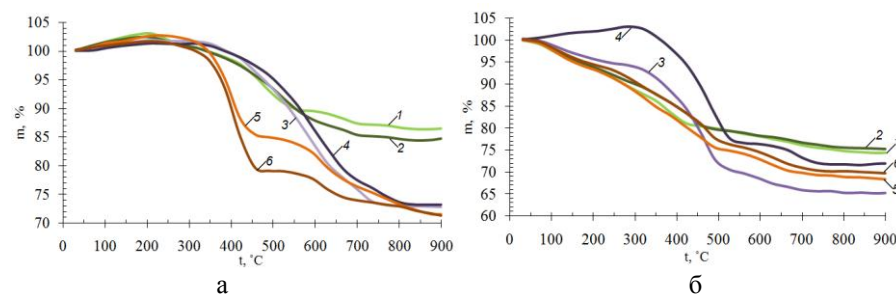
Динамические механические испытания асбестосодержащих композиций марки 143-63 представлены на рисунке 9.



Из данных рисунка 9 видно, что модификация асбестосодержащей полимерной композиции борорганическим полимером не приводит к значительному изменению модуля упругости. Однако в интервале температур (от минус 70 °C до плюс 70 °C) значение модуля упругости модифицированной композиции на 25 % выше относительно композиции без модификатора. Резкое падение значений модуля упругости начинается с первых циклов нагружения, которое прекращается у базового образца после завершения стеклования (65 °C), а у модифицированной композиции непосредственно в области температуры стеклования (95 °C), что свидетельствует о повышении термостойкости модифицированной композиции.

Термостойкость полученных композиций определяли по данным термогравиметрического анализа, кинетические кривые представлены на рисунке 10.

Из данных рисунка 10 видно, что термодеструкция всех композиций протекает в три стадии: на первой стадии снижения массы образцов практически не наблюдается; на второй стадии происходит наиболее интенсивное разложение образцов, которое характеризуется высокими скоростью снижения массы и степенями превращения; третья стадия сопровождается небольшой степенью превращения.



а
б
1 – модельная; 2 – модельная с 5 % масс. борполимера;
3 – БАТИ 231; 4 – БАТИ 231 М; 5 – 143-63; 6 – 143-63 М
Рисунок 10 – Кинетические кривые термодеструкции (а) и термоокисления (б) полимерных фрикционных композиций

Для модельной композиции, как для базовой, так и для модифицированной, начало интенсивного разложения наблюдается при 205 °С и завершается при 680 °С, остаточная масса образцов при прогреве до 900 °С составляет для базовой – 86,5 %, для модифицированной – 84,6 %. Для безасбестовых композиций начало интенсивного разложения обоих образцов начинается при 300 °С и завершается для базовой при 740 °С и модифицированной при 770 °С, остаточная масса образцов составляет 73,0 %. Для асбестосодержащих композиций начало интенсивного разложения наблюдается при 230 °С и завершается при 470 °С, остаточная масса образцов 71,5 %.

При термоокислении образцов модельной и асбестосодержащей композиций наблюдается две стадии. Первая стадия является высокоскоростной, сопровождается высокими степенями превращения. Термоокисление происходит с начального момента нагрева, что, вероятно, связано с окислением каучукового связующего. Для безасбестовой композиции при термоокислении наблюдается три стадии, при этом для модифицированной композиции не наблюдается потери массы до 300 °С, в то время как немодифицированная теряет около 5 % от начальной массы, остаточная масса модифицированной композиции на 7 % больше относительно немодифицированной. Таким образом, введение модификатора не оказывает значительного влияния на термостойкость образцов как при термодеструкции, так и при термоокислении.

С целью изучения влияния высоких температур на прочностные характеристики образцы исследуемых композиций выдерживались при температурах 300–450 °С от 7 до 60 минут. Результаты представлены на рисунке 11.

Из данных рисунка видно, что после температурной обработки модельной композиции, при температуре 300 °С с увеличением времени воздействия от 7 до 60 минут, происходит снижение значения изгибающего напряжения в момент разрушения с 14,4 до 11,1 МПа, а для модифицированной композиции прочность остается неизменной и составляет приблизительно 30,0 МПа. С увеличением температуры до 350 °С наблюдается значительное снижение изгибной прочности, для немодифицированной композиции с 12,0 до 2,2 МПа, в то время как для модифицированной – с 27,5 до 9,3 МПа. При этом после 15 минут температурного воздействия прочность модифицированной композиции в 4,5 раз выше немодифицированной (рисунок 11, а).

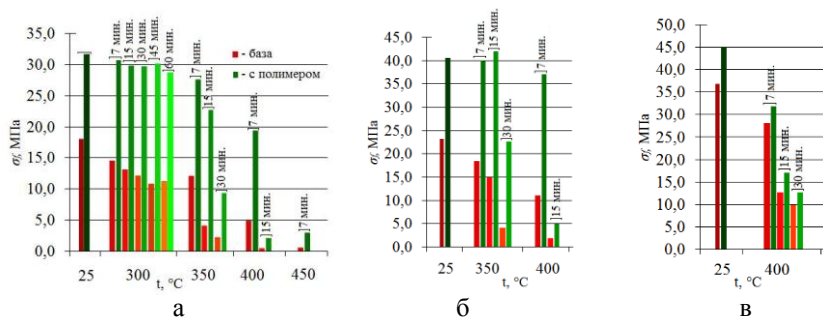


Рисунок 11 – Зависимость значения разрушающего напряжения при изгибе σ_f от температуры t при различном времени выдержки, для модельной (а), асбестосодержащей марки 143-63 (б) и безасбестовой марки БАТИ (в).

Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к значительному снижению прочности, а также к самовоспламенению полимерных композиций даже при минимальном времени воздействия. Вместе с тем как при 400 °C, так и при 450 °C прочность при изгибе модифицированной композиции значительно (в 3–4 раза) выше, чем немодифицированной.

Температурная обработка (350 °C) асбестосодержащей композиции (рисунок 11, б) в течение 7–30 минут приводит к линейному снижению прочности (с 23,0 до 3,9 МПа). В то время как композиция, модифицированная борорганическим полимером, сохраняет исходные высокие значения прочности (40,0 МПа) при времени выдержки 7–15 минут. Дальнейшее увеличение времени обработки до 30 минут приводит к снижению прочности модифицированной композиции на 45 %, при этом значение прочности модифицированной композиции в 4,75 раза выше, чем немодифицированной.

Для безасбестовой композиции (рисунок 11, в) модификация борполимером не приводит к значительному увеличению прочности после высокотемпературного воздействия. Однако модифицированная композиция более устойчива к термическому воздействию на протяжении всего испытания. Данный факт объясняется наличием в составе безасбестовой композиции фенольного связующего, имеющего более высокую термостойкость по сравнению с каучуками.

Следует отметить, что согласно данным термогравиметрического анализа различия в термостойкости модифицированных и немодифицированных образцов незначительны. При этом прочность модифицированных образцов после температурной обработки значительно выше, чем у контрольных. Данный факт можно объяснить термической деструкцией поперечных связей (как C–S, так и S–S) шитых каучуков на начальных стадиях деструкции.

ВЫВОДЫ

1. Золь-гель методом установлено, что полиметилден-*n*-трифениловый эфир борной кислоты отверждается серной системой при температурах 180–220 °C. Максимальное содержание гель-фракции достигается при температурах выше 200 °C за 1 час и составляет 99 %, время индукции при этом – 15 минут.

2. Модификация композиции на основе каучуков СКИ-3 и СКД полиметилден-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты (5 % масс. сверх 100 % композиции, температура отверждения 230 °C, время 30 минут) приводит к повыше-

нию разрушающего напряжения при изгибе на 75 %, при сжатии – на 33 % и износоустойчивости на 25 % относительно немодифицированной композиции.

3. Модификация (5 % масс. сверх 100 % композиции) серийно-выпускаемых тормозных накладок марок БАТИ 231 и 143-63, изготовленных в промышленных условиях ОАО «Барнаульский завод асбестовых технических изделий», приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе и сжатии готового изделия для безасбестовой на 22,7 и 35,7 %, а для асбесто-содержащей на 75 и 50 % соответственно.

4. Впервые установлено, что введение полимера-модификатора в состав тормозных накладок марок БАТИ 231 и 143-63 снижает износ и интенсивность изнашивания композиций в 2 раза, значения коэффициента трения для композиции БАТИ при температурах 150–300 °С в 1,5–2,0 раза выше относительно немодифицированной.

5. Методом ДМА показано, что добавка полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в композиции на основе каучуков СКИ-3 + СКД и БАТИ 231 приводит к увеличению значения модуля упругости в области температур от минус 70 °С до плюс 20 °С в 1,5–2 раза относительно немодифицированных. Модификация асбесто-содержащей композиции марки 143-63 приводит к расширению области температуры стеклования в 2 раза, что может свидетельствовать в пользу образования взаимопроникающих трехмерных сеток.

6. Установлено, что модификация полимерных композиций полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты приводит к сохранению прочностных характеристик после температурного воздействия, при 300 °С – 60 минут, при 350 °С – 15 минут, при 400 °С – 7 минут. Показано, что снижение термостойкости немодифицированных композиций обусловлено термической деструкцией поперечных связей шитых каучуков на начальных стадиях деструкции.

7. На примере асбесто-содержащей и безасбестовой композиций показано, что полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты является модификатором эксплуатационных и прочностных характеристик полимерных фрикционных композиций

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Корабельников, Д.В. Повышение физико-механических характеристик композиционных материалов добавками борорганических полимеров / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.А. Андрощук // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем («Полимер 2009»): материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2009. – С. 113–116.

2 Корабельников, Д.В. Разработка модифицированного полимерного композиционного материала на основе волластонита с повышенными физико-механическими характеристиками и термостойкостью / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.А. Андрощук // Новые материалы и технологии в машиностроении: материалы XI Международной научно-технической конференции. – Брянск: БГИТА, 2010. – С. 62–65.

3 Корабельников, Д.В. Исследование кинетики отверждения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.А. Андрощук // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем («Полимер 2010»): материалы IV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2010. – С. 75–77.

4 Корабельников, Д.В. Разработка модифицированного полимерного композиционного материала с повышенными физико-механическими характеристиками и термостойкостью / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: III Научно-техническая конференция молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2010. – С. 112–115.

5 Корабельников, Д.В. Пути регулирования физико-механических характеристик фрикционных композиций / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.В. Ожогин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск: ТПУ, 2011. – С. 164–165.

6 Корабельников, Д.В. Повышение трибологических характеристик фрикционных композиционных материалов добавкой борорганического полимера / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем («Полимер 2011»): материалы V Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2011. – С. 92–94.

7 Нартов, А.С. Пути повышения прочностных характеристик фрикционных композиций модификацией полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты / А.С. Нартов, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем («Полимер 2011»): материалы V юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2011. – С. 103 – 105.

8 Корабельников, Д.В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.В. Ожогин // Каучук и резина. – 2011. – № 5. – С. 19–22.

9 Корабельников, Д.В. Повышение физико-механических характеристик, термо- и износостойкости тормозных накладок модификацией борорганическим полимером / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, В.Н. Беляев, А.В. Ожогин // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 217–222.

10 Корабельников, Д.В. Увеличение прочности и износостойкости фрикционных композиционных материалов модификацией полиметилена-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты / Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, М.С. Некрасов, Р.Н. Кондратьев, И.Е. Картавых // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 39–42.

11 Пат. 2442802 РФ, МПК C08J 5/14, C08K 3/06, C08K 5/40, C08L 9/00, C08K 3/22, C08K 5/47, C08L 61/04, C08K 3/24, C08K 3/04, C08K 3/34. Полимерная фрикционная композиция / М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.А. Андрощук; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2010111309/05; заявл. 25.08.2010; опублик. 20.02.2012, Бюл. № 5.

Подписано в печать 16.04.2012

Формат 60x84/16. Заказ 2012-35

Печать – ризография

Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ИИО БТИ АлтГТУ

659305, Алтайский край г. Бийск, ул Трофимова, 27