

# ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полимерные композиции с антифрикционными свойствами

Шилов И.Б.

доцент кафедры Химии и технологии  
переработки эластомеров



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Современная техника не может обойтись без **узлов трения**, в которых **необходимы низкая сила трения и высокая устойчивость к истиранию**.

К таким узлам относятся: **подшипники, вкладыши, втулки, шарнирные соединения, шестеренчатые передачи, направляющие и др.**

**Для изготовления** таких узлов используют специальные материалы. Больше всего подходят специальные антифрикционные сплавы на основе свинца или олова, такие как **бронза, баббит**. Но эти материалы **дороги и не всегда отвечают всем** необходимым эксплуатационным и технологическим **требованиям**. Поэтому имеется необходимость в более широком выборе антифрикционных материалов.

**Для этих целей полимеры** привлекательны по нескольким причинам:

- **легкость переработки,**
- **низкий удельный вес,**
- **высокая коррозионная стойкость.**

Последнее свойство наиболее важно в узлах, работающих в агрессивных средах и в контакте с пищевыми, фармацевтическими и косметическими продуктами.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Требования к материалам узлов трения

Основным критерием при выборе материала подшипника являются **затраты энергии (А) на трение:**

$$A = P v \mu ,$$

где  $P$  – нормально приложенное к трущейся поверхности напряжение,  $\text{МН/м}^2$ ;

$v$  – относительная скорость движения поверхностей,  $\text{м/с}$ ;

$\mu$  – коэффициент трения.

Поэтому одним из наиболее важных требований является низкий коэффициент трения. Для материалов подшипников **коэффициент трения не должен превышать 0,2.**



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Не менее важной характеристикой материала узла трения является высокая стойкость к абразивному износу – **износостойкость**. Износостойкость – это потеря материала с трущихся поверхностей. Она измеряется **объемом  $V$  потерянного материала на единицу затраченной на истирание энергии** ( $V/Pv\mu$ ,  $\text{см}^2/\text{Н}$ ). Иногда ее измеряют глубиной истирания материала в единицу времени ( $\text{мкм}/\text{ч}$ ) при определенных значениях  $P$  и  $V$ , но эта величина менее строго учитывает все условия испытания.

Основной характеристикой, определяющей износостойкость материала, является **предел текучести материала при сдвиге  $\sigma_t$** . Установлено, что **сдвиговое напряжение  $\tau = P\mu$  в зоне контакта не должно превышать предела текучести материала при сдвиге**.

Узлы трения работают **при очень высоких механических нагрузках**. Вместе с тем они должны при этом сохранять свои форму и размеры. Поэтому для материалов подшипников крайне **важны высокий модуль упругости  $E$  и твердость  $H$** .

Как уже отмечалось, **при работе узла трения в нем выделяется энергия  $A$  в виде тепла**, и узел может существенно разогреваться. Поэтому при работе узла трения требуется отвод тепла от зоны контакта. Для этого **материал должен обладать высокой теплопроводностью и высокой температурой размягчения**. Материалы с низкой температурой размягчения работают в узлах трения очень неустойчиво.



## Итак, основными требованиями к материалу узла трения являются:

- низкий коэффициент трения (скольжения)  $\mu$  не более 0,2;
- высокая износостойкость (износ не более 0,02 см<sup>2</sup>/Н);
- высокий предел текучести при сдвиге  $\sigma_T$ ;
- высокая твердость (модуль упругости);
- высокая теплопроводность;
- высокая температура размягчения.



Оценим основные из этих характеристик у полимеров (табл. 1).

Таблица 1 - Коэффициент трения и скорость износа полимеров (Износ о низкоуглеродистую сталь при нагрузке 12 Н/см<sup>2</sup>)

Полимер	Износ · 10 <sup>10</sup> , см <sup>2</sup> /Н	μ	Полимер	Износ · 10 <sup>10</sup> , см <sup>2</sup> /Н	μ
Полиэфир	17,0	0,50	Поликарбонат	41,0	0,60
Поливинилхлорид	50,0	0,45	Полиамид 66	10,0	0,15-0,40
Политетрафторэтилен	46,0	0,02-0,20	ПЭВП	4,2	0,20-0,60
Полипропилен	22,0	0,40-0,60	Полиимид	2,1	0,68
Полиметилметакрилат	18,0	0,60			

Как видно, **удовлетворительным коэффициентом трения обладает только политетрафторэтилен (ПТФЭ)**. Это обусловлено тем, что **на поверхности ПТФЭ при трении образуется тонкая пленка полимера с высокоориентированными в направлении трения макромолекулами**. Эти макромолекулы из-за низкого межмолекулярного взаимодействия ПТФЭ **легко скользят относительно друг друга и обеспечивают низкий коэффициент его трения о твердую поверхность**.

**Однако по износостойкости ни один из полимеров не пригоден для изготовления узлов трения**. Кроме того, все полимеры **обладают очень низкой теплопроводностью**. Поэтому очевидна **необходимость в модификации свойств полимеров** для возможности их использования в узлах трения.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Придание полимерам антифрикционных свойств

Оказалось, что практически любой твердый дисперсный наполнитель повышает стойкость полимера к абразивному износу, например, мел, каолин, асбест и др. Кроме того, твердые высокодисперсные наполнители эффективно увеличивают твердость и температуру размягчения полимеров, и менее эффективно повышают их теплопроводность. Так, износ ПТФЭ при введении в него 30 мас. % мела снижается с 46 до 0,16 см<sup>2</sup>/Н. Однако большинство высокодисперсных наполнителей повышают коэффициент трения полимера. Поэтому необходимо использовать дисперсные наполнители с низким коэффициентом трения.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Дисперсные наполнители, снижающие коэффициент трения полимеров.

К таким наполнителям относятся **порошки графита, дисульфида молибдена, бронзы, некоторых селенидов и йодидов металлов**. Все эти материалы являются хорошими сухими смазками. Низкий коэффициент трения этих соединений обусловлен их слоистой структурой и низкой энергией связи между слоями. При воздействии нагрузки слои движутся относительно друг друга и обеспечивают низкую силу трения. Например,  $\text{MoS}_2$  состоит из слоев, в которых Мо окружен четырьмя атомами серы, а слои слабо связаны между собой через атомы серы. Таким же антифрикционным наполнителем для большинства полимеров может служить и порошок ПТФЭ.

**Введение этих порошков** весьма существенно **снижает коэффициент трения многих полимеров** (термопластов и реактопластов), особенно тех, которые характеризуются высоким его значением. Так  $\mu$  полиамида при введении 30 мас. %  $\text{MoS}_2$  снижается с 0,4 до 0,05. Это **уменьшает энергию, затрачиваемую на преодоление силы трения и сдвиговое напряжение**, и, как следствие, **снижает износ полимера и тепловыделение в узле трения**. Полимеры с такими добавками **можно применять без специальных жидких смазок**, поскольку сами наполнители являются хорошими смазками. Исключение потребности в смазке является положительным качеством для некоторых специфических областей применения узлов трения, где попадание смазки недопустимо.





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## **Повышение стойкости полимеров к истиранию**

**Однако перечисленные выше дисперсные наполнители слабо повышают твердость и предел текучести полимера при сдвиге, и, как результат, недостаточно увеличивают износостойкость полимеров. Это обусловлено высокой  $\varphi_m$  и низким  $k_e$  этих наполнителей. Как уже отмечалось, главная причина снижения износа полимеров при наполнении антифрикционными порошками заключается в уменьшении коэффициента трения полимерных композитов.**

**Более эффективно повышают твердость и предел текучести при сдвиге полимеров волокнистые наполнители, такие как стеклянное и углеродное волокна, асбест и другие. Кроме того, волокнистые наполнители повышают прочность полимеров, что важно для увеличения нагрузочной способности подшипников. Поэтому антифрикционные дисперсные наполнители в ПКМ применяют, как правило, совместно с волокнистыми наполнителями. Их совместное применение повышает ресурс работы подшипников из ПКМ как за счет снижения коэффициента трения, так и за счет повышения предела текучести полимера.**



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Температурная стабилизация узлов трения

Итак, мы познакомились с тем, как можно бороться с проблемой высокого коэффициента трения и низкой стойкости к истиранию полимеров. Но остается еще одна существенная проблема – это **низкая теплопроводность и теплостойкость полимеров**. При высоких нагрузках  $P$  и скоростях  $v$  эксплуатации в узле трения наблюдается большое тепловыделение  $Pv$  даже при низких коэффициентах трения. Из-за малой теплопроводности полимера его трущаяся поверхность быстро разогревается, а из-за низкой температуры размягчения она начинает деформироваться, и подшипник выходит из строя. Для полимерных подшипников это выливается в серьезную проблему. Из перечисленных выше антифрикционных и волокнистых наполнителей наиболее высокой теплопроводностью обладает графит, но и его введение не решает этой проблемы. Для этого **требуются наполнители с более высокой теплопроводностью**. Такими наполнителями являются **порошки металлов, таких как медь, свинец, бронза** и другие. Введение в полимер наряду с антифрикционным и волокнистым наполнителем порошков металлов значительно повышают рабочий предел  $Pv$  подшипников из ПКМ.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

**Наиболее эффективный отвод тепла имеет место, когда частицы металла в ПКМ соприкасаются (не разделены прослойкой полимера). Для этого необходимо введение до 70 – 90 мас. % (28 – 35 об. %) металлического порошка, что экономически невыгодно и ведет к снижению прочности композита.**

Для дальнейшего повышения термостабильности подшипников применяют **другой подход** – используют **теплопроводящий каркас из металлической сетки**. Каркас из пористого металла или из пространственной металлической сетки пропитывают антифрикционной полимерной композицией. В качестве каркаса обычно используют **спеченный бронзовый порошок или бронзовую проволочную сетку**. Этот каркас пропитывают ПТФЭ или антифрикционной композицией на основе ПТФЭ. Эта композиция содержит **волокнистый наполнитель и металлический порошок (свинец)**. Использование для пропитки композиции значительно эффективнее, чем чистого ПТФЭ. **Металлический каркас обеспечивает механическую прочность подшипника и хороший теплоотвод, а пропитка из ПКМ играет роль сухой смазки.** Но и такие подшипники при работе в жестких условиях (при высоком  $Pv$ ) сильно разогреваются, что ограничивает его нагрузочную способность. Для дальнейшего **повышения жесткости конструкции подшипника и улучшения теплосъема подшипник делают в виде вкладыша в стальной каркас**. Тонкую ленту из пропитанной антифрикционным составом (ПТФЭ, свинец и др.) сетки приваривают внутрь стального каркаса. **Вкладыш обеспечивает низкий коэффициент трения и самосмазывающие свойства, а стальная обойма несет механическую нагрузку и отводит тепло.** Малая толщина антифрикционного покрытия обеспечивает достаточно эффективный теплоотвод из зоны трения.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние свойств полимерной матрицы на температурную стабильность антифрикционных ПКМ

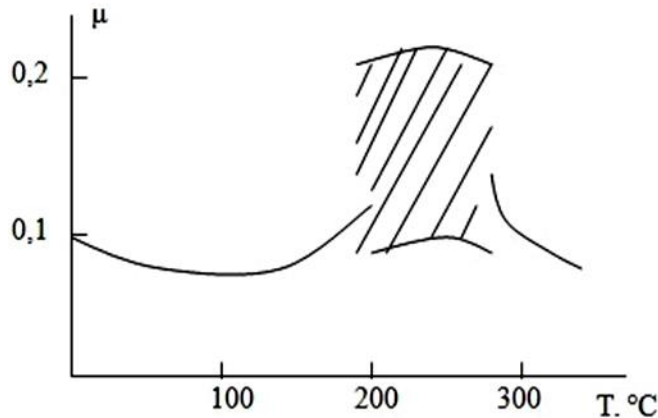


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента трения композиции на основе ПП, наполненного  $\text{MoS}_2$ .

Механические свойства и коэффициент трения полимеров сильно зависят от температуры (рис. 1). Для всех полимеров и ПКМ в определенной области температур наблюдается неустойчивость коэффициента трения (рис. 1). У некоторых полимеров таких областей может быть несколько, что определяется его химическим строением. Эта неустойчивость  $\mu$  связана с увеличением подвижности (расстекловыванием) сегментов или боковых заместителей или с плавлением кристаллических областей. Эксплуатация узлов трения из ПКМ в этой температурной области недопустима. Для повышения температурного интервала работы и нагрузочной способности подшипники необходимо изготавливать из жесткоцепных полимеров с минимумом длинных и гибких боковых заместителей. Для этого нужны полимеры с высокой температурой размягчения.

Итак, чем выше температура размягчения полимера, тем более высокие нагрузки выдерживает узел трения из ПКМ на его основе. Наиболее жесткоцепными полимерами являются полиимиды, полимеры с сопряженными ароматическими ядрами, лестничные полиарилены. Высокой теплостойкостью обладают густосетчатые полимеры. Поэтому полимерные композиты с высокой нагрузочной способностью можно получить на основе жесткоцепных реактопластов.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Промышленные антифрикционные полимерные материалы

## Композиции с использованием ПТФЭ

Наиболее важными характеристиками узлов трения являются предельные нагрузки  $P$  и предельная величина  $P_v$ .

Благодаря очень низкому коэффициенту трения ПТФЭ является очень привлекательным материалом для использования в подшипниках. Здесь можно выделить **два основных направления использования ПТФЭ:**

- 1 – в качестве основы антифрикционных ПКМ;**
- 2 – в качестве наполнителя антифрикционных ПКМ.**

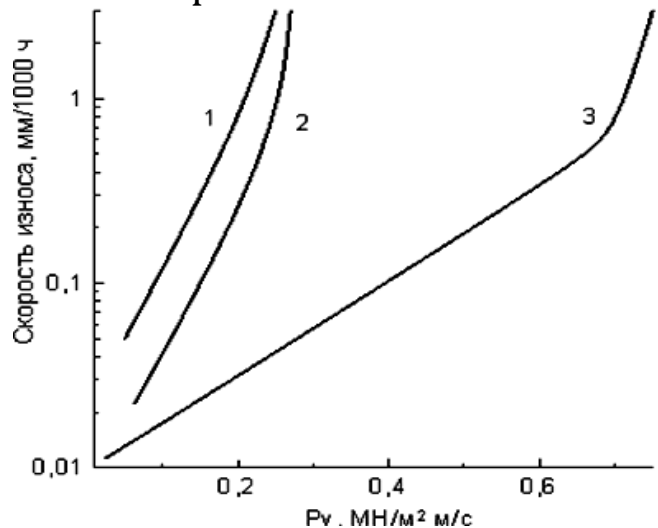


ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Промышленные антифрикционные полимерные материалы

## Композиции с использованием ПТФЭ

**Композиции с матрицей из ПТФЭ.** ПТФЭ имеет очень низкую твердость и предел текучести при сдвиге, поэтому его **обязательно наполняют асбестовым или стеклянным волокном.** Волокна повышают коэффициент трения ПТФЭ, поэтому в композиции **вводят графит или дисульфид молибдена.** И даже такие композиции хорошо работают только при невысоких нагрузках  $P_v$  до  $0,1 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{м/с}$ , что связано с низкой прочностью ПТФЭ.



Кроме того, они **могут содержать порошок свинца или бронзы** или их смесь, которые в несколько раз **повышают износостойкость** композиции (рис. 2). Такое действие этих металлов связывают не только с тем, что они **отводят тепло от зоны трения**, но и, как считают, **образуют на трущейся поверхности соединение с высокой износостойкостью.** Наиболее широко используемая композиция на основе ПТФЭ состоит из 20 % стекловолокна, 20 % графита и 20 % бронзы.

Рисунок 2 - Зависимость скорости износа композиций на основе ПТФЭ, содержащей: 20 % стекловолокна (1); 40 % графита (2); 20 % бронзы и 20 % графита (3).



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Промышленные антифрикционные полимерные материалы

## Композиции с использованием ПТФЭ

**Композиции, наполненные ПТФЭ.** Политетрафторэтиленовыми волокнами или порошком **наполняют** как термопласты, так и реактопласты. Однако для этого используют только **высокотвердые термопласты**, такие как **полиформальдегид** или **полиимид** и реактопласты. Введение ПТФЭ в термопласты **повышает их износостойкость в 3 – 4 раза, а в реактопласты – в 8 – 10 раз.** Композиции на основе реактопластов (фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические композиции) могут содержать дополнительно высокомодульный волокнистый наполнитель, порошок графита или свинца. **Предельная рабочая температура такого подшипника определяется рабочей температурой полимерного связующего.** Подшипники из этих композиций хорошо работают при **высоких нагрузках (P), но не выдерживают очень высоких скоростей (v)** ввиду их низкой теплопроводности.

Однако следует отметить **недостаток** всех композиций, содержащих ПТФЭ – это их **неудовлетворительная работа в узлах трения со смазкой.** Смазка экранирует непосредственное воздействие трущейся поверхности на фторопласт, и **на его поверхности тонкий слой из высокоориентированных волокон не образуется.** В результате **коэффициент трения** таких материалов оказывается **такой же, как и без ПТФЭ.**



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Промышленные антифрикционные полимерные материалы

### Композиции на основе термопластов

Имеется немало антифрикционных композиций, не содержащих фторопласта. Наиболее широкое применение нашла **композиция на основе поликапроамида, наполненного дисульфидом молибдена**. Она устойчиво работает до  $Pv\ 0,1 - 0,15\ \text{МН/м}^2 \cdot \text{м/с}$ . Ее главным достоинством является легкость переработки и низкий удельный вес.

Известна также **композиция из полиимида, наполненного графитом**. Эта композиция устойчиво работает до температуры  $150\ ^\circ\text{C}$ . Наполнение полиимида графитом является более эффективным, чем наполнение порошком ПТФЭ. Это обусловлено тем, что ПТФЭ снижает механические характеристики полиимида.





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Промышленные антифрикционные полимерные материалы

### Композиции на основе реактопластов

Использование в качестве связующего для антифрикционных композиций реактопластов позволяет существенно **повысить предельные нагрузки и температуру эксплуатации узлов трения.** Наиболее известной является **композиция на основе фенолформальдегидного связующего, наполненного асбестом и графитом.** Дополнительное введение в эту композицию  $\text{MoS}_2$  оказалось малоэффективным. **Более существенное снижение износа материала наблюдается при его пропитке минеральным маслом.** Такие композиции могут работать при  $Pv$  до  $35 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{м/с}$ . Однако эти **композиции плохо выдерживают большие скорости скольжения** из-за низкой теплопроводности материала.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

**БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!**