

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 (A) на трение:**

$$A = P v \mu ,$$

где P – нормально приложенное к трущейся поверхности напряжение, МН/м^2 ;

v – относительная скорость движения поверхностей, м/с ;

μ – 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 σ_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) μ не более 0,2;
- высокая износостойкость (износ не более 0,02 см²/Н);
- высокий предел текучести при сдвиге σ_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/см²)

Полимер	Износ · 10 ¹⁰ , см ² /Н	μ	Полимер	Износ · 10 ¹⁰ , см ² /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 см²/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, 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 μ полиамида при введении 30 мас. % 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 φ_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

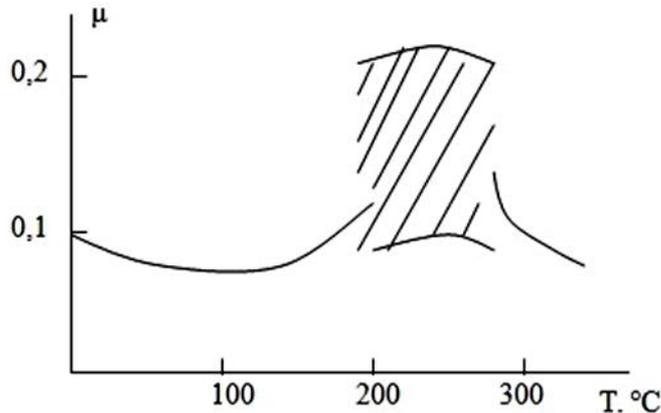


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента трения композиции на основе ПП, наполненного MoS_2 .

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 μ связана с увеличением подвижности (растекловыванием) 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.**

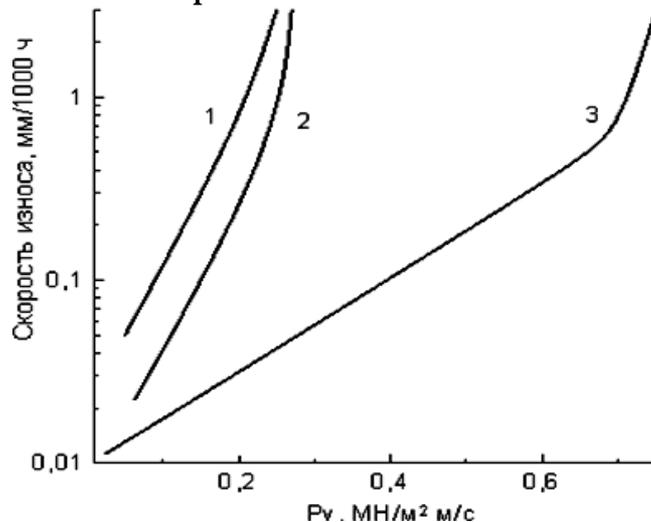


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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 высокомолекулярный 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 $P_v 0,1 - 0,15 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{м/с}$. Ее главным достоинством является легкость переработки и низкий удельный вес.

Известна также **композиция из полиимида, наполненного графитом**. Эта композиция устойчиво работает до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 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!