

ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ

А.М. Белоусов, А.А. Викторов, А.В. Ишков

Исследованы физико-механические, эксплуатационные свойства, структурирование основного наполнителя и эволюция общей структуры материала в полимерных композитах с дикарбонowymi и высшими жирными кислотами в электропроводящих композитах с нестехиометрическими соединениями титана. Создана новая экологически чистая рецептура фрикционных материалов. Предложена качественная модель изменения прочностных свойств и эволюции макроструктуры у исследованных материалов, проанализирована возможность управления свойствами композитов.

Высоконаполненные композиционные материалы (ВКМ) являются одной из самых многочисленных групп современных композитов [1]. Относятся к ним и исследованные нами фрикционные материалы. Развитие техники и машиностроения требует создания новых полимерных композиционных материалов, способных сохранять высокие эксплуатационные свойства при различных внешних воздействиях, и, в частности, тормозных прокладок с повышенной термо- и износостойкостью.

Существует два подхода к решению этой задачи: разработка новых термостойких полимерных связующих, и использование модификаторов, смещающих температуру разложения полимерной матрицы в высокотемпературную область.

Первый подход требует несомненно больше затрат, чем второй, поскольку рынок минерального сырья достаточно развит, а ассортимент промышленных полимерных связующих остается неизменным уже около 40-50 лет.

Кроме того, в шинной промышленности, где производятся ВКМ, при разработке новых типов резиновых смесей стала особенно актуальной задача получения требуемой степени дисперсности наполнителей и стабильности пластических свойств резиновой смеси в процессе изготовления и эксплуатации. Это относится и к высоконаполненным резиновым смесям, используемым для получения фрикционных материалов.

При создании любых типов ВКМ одним из основных вопросов является определение природы изменения свойств, при создании материала, так как без ответа на него невозможно прогнозирование, корректное описание и управление характеристиками композита. Кроме того, по мере роста содержания наполнителей и модификаторов в композите

происходит эволюционирование его общей макро- и микроструктуры, что также влияет на свойства материала.

Одним из способов, влияющим на указанные процессы, является модификация каучука, заключающееся в направленном изменении его свойств путём регулирования надмолекулярной структуры и изменения химического состава молекулы, т.е. управления микроструктурными изменениями в композите.

Другой путь управления структурными изменениями в композите – использование новых типов активных наполнителей, в том числе обладающих анизотропией того или иного свойства. Размещение таких наполнителей в полимерной матрице и на границах раздела фаз ВКМ не будет однозначным и приведет в конечном итоге к существованию нескольких граничных макроструктур композита (аналоги фаз или структурных модификаций у чистых индивидуальных веществ). Такими наполнителями могут выступать, например, игольчатые частицы нестехиометрических соединений титана (НСТ) - карбиды, нитриды, карбонитриды, имеющие высокую удельную поверхность и полученные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из исходных дендритных порошков титана.

Основной компонент большинства фрикционных материалов асбест – имеет ряд преимуществ перед своими заменителями, и, в частности, исключительную огнестойкость, однако он обладает канцерогенной активностью. Такое сочетание характеристик хризотил-асбеста в последние годы заметно снизило потребительский спрос на этот минерал. Образовавшаяся ниша на рынке минерального сырья тут же была заполнена волластонитом – минералом, обладающим целым комплексом ценных физико-химических и физи-

ко-механических свойств и потенциального способным заменить асбест в составе многих ВКМ. Однако в силу того, что длина и морфология поверхности волокон волластонита существенно отличаются от асбеста, выходные физико-механические характеристики композиционных материалов не позволяют достичь показателей, предъявляемых к готовой продукции. Так как управлять длиной и граничными свойствами волокон волластонита не представляется возможным, нами была предпринята попытка модификации полимерного связующего ароматическими кислотами с целью вывода характеристик фрикционных материалов на заданные значения.

Ранее была показана возможность модификации изопренового каучука дикарбоновыми кислотами [2]. Изопреновый каучук в силу своей природы обладает высокой склонностью к механо- и термоокислительной деструкции. Скорость и глубина этих процессов зависят от наличия в системе добавок, обладающих акцепторными свойствами. Авторами дана оценка влияния дикарбоновых кислот на структуру каучука и свойства вулканизатов на основе модифицированного каучука. Также была показана эффективность модификации диеновых термоэластопластов дикарбоновыми кислотами.

Эти кислоты выступают в роли акцепторов свободных радикалов, присоединяясь к деструктурированным фрагментам блок-сополимера, что заметно улучшает упругопрочностные свойства наполненных композиций.

Поэтому имеются все основания провести аналогичную модификацию фрикционных композиций на основе изопренового и диенового каучуков, в которых канцерогенный асбест заменен волластонитом.

Целью представленной работы являлось исследование влияния модификации полимерной матрицы фрикционных материалов и применение в их составе новых типов активных добавок на физико-механические характеристики готовых изделий, а также исследование происходящих при этом макроструктурных процессов.

Исследования и композиции условно разделились на две группы: первая - модификация каучуковых ВКМ дикарбоновыми кислотами и соответствующие фрикционные материалы, и, вторая - модификация смоляных и каучуково-смоляных ВКМ нестехиометрическими соединениями титана и соответствующие композиты.

Структурирование наполнителя исследовали по сканированным микрофотографиям шлифов образцов с использованием оригинальной компьютерной программы [3].

Влияние модификаторов. Первая группа. Здесь в качестве контролируемых параметров выбрали твердость по Бриннелю (НВ, МПа) и прочность на изгиб ($\sigma_{изг}$, МПа), прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) а также плотность сшивки вулканизационной сетки.

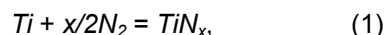
В качестве модификаторов каучуковой матрицы были использованы ортофталевая, изофталевая, терефталевая, олеиновая, стеариновая кислоты, а также смесь олеиновой и стеариновой, которые вводились в процессе вальцевания на 10 минуте при общем времени вальцевания 20 минут в количестве 1 – 4 % (по массе) от смеси каучуков (w, %), далее проводилась вулканизация композиционной массы в форме, в результате, которой материал приобретал заданную форму и прочностные свойства.

В качестве полимерной основы была использована смесь неперелых каучуков, которая пластифицирована индустриальным маслом. Применялись различные неорганические наполнители. Для вулканизации применялась серная система вулканизации. Состав исследованной фрикционной композиции представлен в таблице 1.

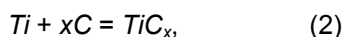
Таблица 1
Состав фрикционной композиции

Название компонента	Содержание компонентов в рецептуре, масс %
СКИ-3+СКД+И-20	13,0
Барит	22,6
Графит	3,0
Волластонит	53,9
Углерод технический	1,7
Сера	3,5
Оксид цинка	0,5
Каптакс	0,3
Тиурам	1,5

В качестве активных наполнителей ВКМ второй группы исследовались такие НСТ как карбиды TiC_x , нитриды TiN_x и карбонитриды TiC_xN_y титана (где $0,5 \leq x, x+y < 1$), которые получали по технологии СВС взаимодействием простых и сложных веществ [4] по реакциям:



ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ:
СТРУКТУРИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ



Состав наполнителей подтверждали химическим и рентгенофазовым анализом (ДРОН-2, излучение $Co-K_{\alpha}$). Удельную поверхность определяли по адсорбции ПАВ. Для получения КМ и исследования физико-химических процессов использовали фракции порошков наполнителей с $d < 100$ мкм, $150 \div 200$ мкм и $200 \div 300$ мкм.

В качестве полимерной основы ВКМ были использованы выпускаемые серийно полиаминимидное связующее ПАИС-104 и полученное в опытно-производстве каучуково-смоляное связующее СФП-012АК-30.

Композиции этой группы получали известным способом горячего прессования смеси порошков наполнителя и связующего под давлением, а также смешением компонентов в экструдере или на вальцах.

Первая группа фрикционных материалов. Начальным этапом экспериментальных исследований здесь была оценка влияния дикарбоновых кислот на твёрдость композиционного материала.

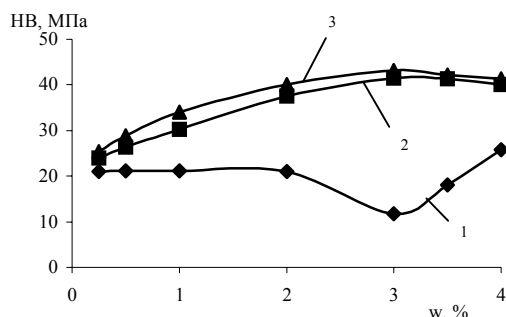


Рисунок 1 – Зависимость твёрдости по Бринеллю композиционного материала от содержания ортофталевой (1), изофталевой (2) и терефталевой (3) кислот

Как следует из рис. 1 введение в состав изофталевой и терефталевой кислот (до 3 %) приводит к значительному росту твердости композиционного материала, дальнейшее увеличение содержания этих кислот вызывает незначительное снижение твердости.

При модификации ортофталевой кислотой (до 3 %) наблюдается спад твердости, однако дальнейшее увеличение концентрации приводит к резкому росту твердости композита.

Поскольку испытания на твердость в основном характеризуют прочность полимерной матрицы, то можно сделать вывод, что использование изофталевой и терефталевой

кислот обеспечивает образование дополнительных физических связей (вплоть до водородных), которые обуславливают прочность полимерной матрицы.

Дальнейшим этапом исследований явилось определение прочности на изгиб композиционного материала (рис. 2).

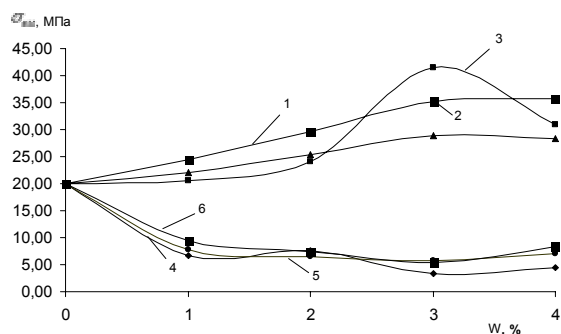


Рисунок 2 – Зависимость прочности на изгиб фрикционного материала от содержания ортофталевой (1), изофталевой (2), терефталевой (3), олеиновой (4), стеариновой (5) и смеси олеиновой и стеариновой (6) кислот

Из представленного рисунка следует, что введение изофталевой и терефталевой кислот (до 3 %) приводит к незначительному росту прочности дальнейшее повышение содержания кислот, приводит к обратной зависимости. При введении ортофталевой кислоты (до 2 %) практически не наблюдается изменений прочности, в пределах 2 – 3 % наблюдается резкий рост прочности, дальнейшее повышение содержания кислоты приводит к уменьшению прочности композиционного материала.

Поскольку испытания на изгиб в основном характеризуют адгезионное взаимодействие полимерной матрицы и наполнителя, то максимальное взаимодействие на границе раздела фаз полимер – наполнитель проявляет терефталевая кислота.

Кислоты, использованные в нашей работе, в основном отличаются константами диссоциации (таблица 2), т.е. сила кислот различна.

Таблица 2
Константы диссоциации кислот

Кислота	Константа диссоциации	
	$K_1 \times 10^5$	$K_2 \times 10^5$
Ортофталевая	110	0,4
Изофталевая	24	2,5
Терефталевая	29	3,5

В целом полученные данные можно трактовать следующим образом. Опираясь на численные значения констант диссоциации фталевых кислот по первой ступени можно полагать, что основное влияние ортофталевой кислоты реализуется по двум направлениям: деструкция макромолекулярных цепей полимерных связей и адгезионное взаимодействие с волластонитом, имеющим щелочную природу. В силу чего уменьшается адгезионное взаимодействие полимерных связующих с основным наполнителем волластонитом.

Наличие минимума (рис. 1) и максимума (рис. 2) для ортофталевой кислоты очевидно связано с тем, что процесс её взаимодействия с поверхностью волластонита обусловлен конкретным содержанием реакционно-способных фрагментов. После чего доминирующим фактором становится акцептирующее влияние ортофталевой кислоты.

Применительно к изофталевой и терефталевой кислотам ситуация иная. Преобладающей тенденцией у этих кислот до концентрации 3% включительно является присоединение кислот к полимерным связующим, при дальнейшем увеличении концентрации проявляется тенденция обусловленная деструктивным влиянием кислот.

Факт существования определенного количества реакционно-способных центров на поверхности волластонита подтверждается обнаруженной экспериментально величиной граничной концентрации модификаторов (~ 3%), которая не зависит от природы кислоты и проявляемого ей эффекта на характеристики материала.

Таким образом, первоначально полученные результаты однозначно позволяли утверждать, что введение дикарбоновых ароматических и высших жирных кислот позволяет регулировать физико-механические характеристики композиционных материалов на основе природного минерала волластонита и смеси неопределенных каучуков в качестве полимерной основы.

Также нами была исследована прочность полимерной матрицы.

Из рис. 3 следует, что введение дикарбоновых ароматических кислот обуславливает повышение прочности на сжатие фрикционной композиции вплоть до концентрации 3% модифицирующих добавок, дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению прочностных свойств материала.

В то же время использование высших жирных кислот до концентрации 1% включи-

тельно вызывает незначительное снижение прочности на сжатие фрикционного материала, дальнейшее повышение концентрации приводит к более резкому снижению прочности. Так же необходимо отметить, что, несмотря на некоторое снижение прочностных свойств материала, возрастает деформационная составляющая

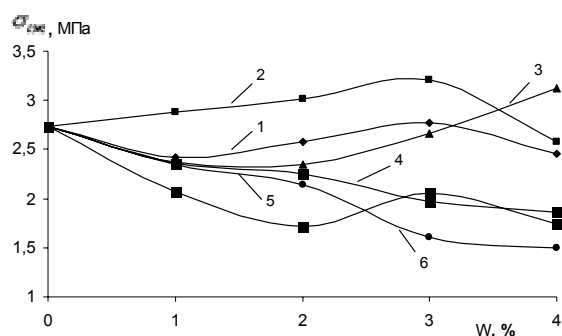


Рисунок 3 – Зависимость прочности на сжатие фрикционного материала от содержания ортофталевой (1), изофталевой (2), терефталевой (3), олеиновой (4), стеариновой (5) и смеси олеиновой и стеариновой (6) кислот

В процессе исследования влияния модифицирующих добавок на прочностные свойства фрикционных материалов была установлена однозначная зависимость прочностных свойств и содержанием модификатора. Из зависимости следует, что использование дикарбоновых ароматических кислот в качестве модифицирующих добавок проявляют максимальные прочностные характеристики при концентрации 3%. В то же время с ростом прочностных свойств резко снижаются деформационные свойства.

Для высших жирных кислот наблюдается другая тенденция, которая обусловлена незначительным снижением прочностных свойств при использовании модификаторов до 1% включительно, дальнейшее повышение концентрации вызывает более резкий спад прочностных свойств.

Следующим этапом исследований для этой группы ВКМ являлось установление механизма и природы изменения прочностных характеристик фрикционных материалов. Нами было установлено [5], что существенный вклад в повышение прочностных свойств фрикционных материалов привносит образование дополнительных химических связей в полимерной матрице.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при использовании дикарбоновых ароматических кислот в качестве модифици-

ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ

рующих добавок минимальное значение плотности вулканизационной сетки наблюдается при использовании терефталевой кислоты, что свидетельствует об образовании дополнительных связей. Это хорошо согласуется с ранее полученными результатами по определению прочностных характеристик исследуемых фрикционных материалов.

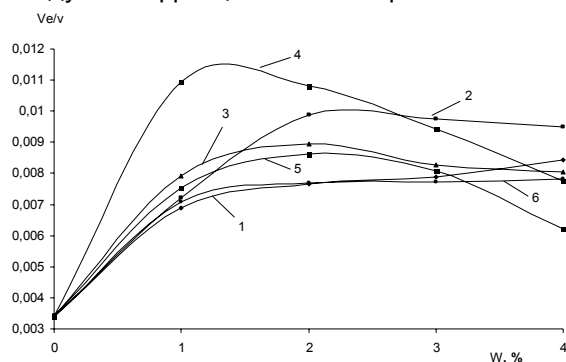


Рисунок 4 – Зависимость плотности сшивки изгиб полимерной матрицы фрикционного материала от содержания ортофталевой (1), изофталевой (2), терефталевой (3), олеиновой (4), стеариновой (5) и смеси олеиновой и стеариновой (6) кислот

При использовании ортофталевой и изофталевой кислот также наблюдается рост густоты вулканизационной сетки, хотя выражается это в меньшей степени.

Вторая группа фрикционных материалов. Начальным этапом исследований в этой группе являлось изучение адсорбционных процессов и кинетики отверждения в системах нестехиометрическое соединение титана - связующее.

Для исследования адсорбционных процессов готовились серии растворов мономеров или олигомеров в подходящем органическом растворителе, и после установления адсорбционного равновесия рассчитывались изотермы адсорбции.

Как показал эксперимент, адсорбция мономеров и олигомеров в изученных системах существенно различаются. В то время как вид изотерм адсорбции мономеров на поверхности НСТ имеет типичный вид для систем с образованием на поверхности адсорбента мономолекулярного слоя, изотермы адсорбции олигомеров имеют S-образный вид, характерный для объемно расслаивающихся систем (рис.5).

Исходя из предположения об образовании мономолекулярного слоя в концентрационной области плато на изотермы, были определены значения предельной адсорбции и

константы адсорбционного равновесия по Ленгмюру [6].

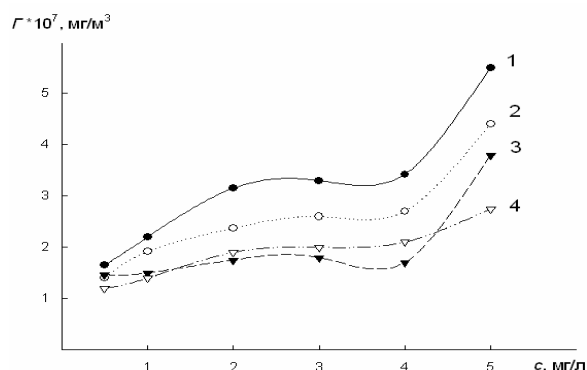


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции олигомеров: 1– СФП-012АК-30 : $TiN_{0,95}$, 2– ПАИС-104 : $TiC_{0,75}$, 3– ПАИС-104 : $TiC_{0,5}N_{0,4}$, 4– СФП-012АК-30 : $TiC_{0,5}$

Сопоставление величин предельной адсорбции и констант равновесия с характеристиками наполнителей показало наличие зависимости между природой и составом НСТ и его адсорбционными характеристиками в отношении различных олигомеров. Установлено преимущественное сорбирование олигомеров с полярными функциональными группами и высокая инертность образующихся поверхностных соединений. Для нестехиометрических карбидов титана наибольшие величины адсорбции обнаружены для составов из середины области гомогенности фазовой диаграммы системы $Ti-C$. У нитридов и карбонитридов титана эта величина больше для соединений близких к стехиометрическому составу, с соотношением атомных долей элементов 1:1.

Адсорбция таких мономеров как стирол, метилметакрилат, малеиновый ангидрид, N-замещенные малеинимиды, а также низкомолекулярных модельных соединений, мономеров и компонентов, входящих в состав рассмотренных олигомеров - фенола, бисфенола А, эпихлоргидрина, 4,4'-диаминидифенилметана, 4,4'-дималеинимидадифенилметана, бутадиеннитрильного олигомера может быть описана уравнением Фрейндлиха [6], а кинетические параметры также свидетельствуют о преимущественной адсорбции соединений с полярными функциональными группами.

Иммобилизация мономеров и полимеров на поверхности НСТ по активным функциональным группам изменяет их общую реакционную способность и обеспечивает возможность менее полярным группировкам,

входящим в состав олигомерных связующих и дифункциональных соединений, легче вступать в химические реакции. В конечном итоге это находит отражение в изменении кинетических характеристик и механизма отверждения полимерных связующих в присутствии НСТ [7].

Отверждение олигомерных связующих в присутствии НСТ. При получении ВКМ на основе олигомерных связующих было обнаружено влияние НСТ на кинетику отверждения полимера [8]. В присутствии НСТ происходило закономерное увеличение скорости отверждения всех изученных связующих, связанное с содержанием наполнителя. При изучении отверждения в бинарных системах НСТ-олигомер методом золь-гель анализа получены кинетические кривые, хорошо описываемые экспоненциальным степенным уравнением вида (4).

$$y = 1 - \exp(-kt^n), \quad (4)$$

где y – относительное содержание гель фракции, k – кажущаяся константа скорости отверждения, t – время, n – кажущийся порядок реакции.

При определении параметров кинетического уравнения оно преобразуется к линейному виду в координатах $\ln(-\ln(1-y)) - f(\ln(t))$ (рис. 6).

Уравнение (4) по форме совпадает с известным уравнением, описывающим кинетику топохимических реакций. При $n=1$ оно совпадает с уравнением кинетических кривых односторонних реакций первого порядка [9], поэтому параметр k по смыслу является эффективной константой скорости реакции отверждения. Его значение в условиях проведения полимеризации свидетельствует о степени влияния того или иного наполнителя на ход процесса отверждения.

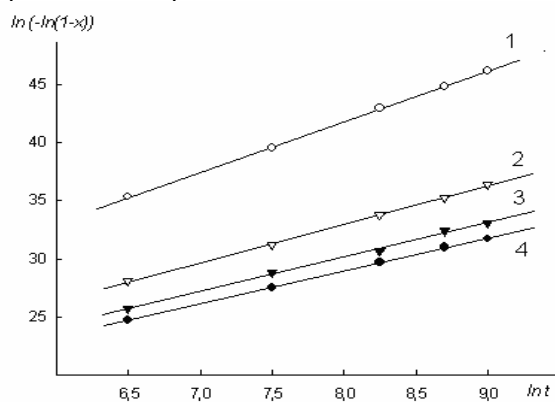


Рисунок 6 – Линейные анаморфозы кинетических кривых отверждения КМ, на основе ЭД-20: ПЭПА и 40 % наполнителя: 1- $TiC_{0,75}$, 2- $TiN_{0,95}$, 3- $TiN_{0,5}$, 4- $TiC_{0,5}$

Как видно из рис. 6, кинетика отверждения хорошо описывается уравнением (4), коэффициенты корреляции полученных линейных зависимостей находятся в интервале 0,998 – 0,999, что говорит об адекватности предложенной модели.

Величина эффективного порядка реакции отверждения (параметра n кинетического уравнения (4)) слабо зависит от температуры и природы наполнителя.

Значения эффективной энергии активации процесса отверждения изученных связующих и композиций с НСТ составили 8,75–25,6 кДж/моль для чистого связующего и 6,45–17,28 кДж/моль для композиционных материалов, что подтверждает протекание процесса в диффузионной области. Но, как видно из рисунка введение нестехиометрического наполнителя позволяет значительно сократить время отверждения исследованного связующего.

Была определена конверсия концевых групп, участвующих в отверждении связующего ПАИС-104: первичных аминогрупп и двойных связей имидного цикла [8]. Конверсию первичных аминогрупп определяли отношением оптических плотностей при 500 нм окрашенных растворов азокрасителя, растворов исходного и отвержденного олигомера и композитов в ДМФА при малой степени превращения ($y < 0,5$). Конверсию связей $C=C$ определяли по соотношению интенсивности полосы валентных колебаний двойной связи при 1610–1650 cm^{-1} [10] в исходном ПАИС-104 и отвержденных образцах, при $y < 0,5$.

Таблица 3
Конверсия функциональных групп связующего ПАИС-104 при отверждении (выход гель-фракции 0,45)

НСТ	Конверсия связей $C=C$, %	Конверсия групп NH_2 , %
$TiC_{0,5}$	42	18
$TiC_{0,75}$	50	20
$TiC_{0,9}$	45	16
отсут.	34	10

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что при введении нестехиометрического наполнителя в состав материала происходит, во-первых, закономерный рост степени полимеризации полимера, величины которой, определенные кинетически и ИК-спектроскопически, согласуются; во-вторых, селективное влияние наполнителя на протекание полимеризации ПАИС преимущественно с участием двойных связей.

ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ:
СТРУКТУРИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ

Это согласуется с независимо полученными данными протекания отверждения исследованного связующего по двум параллельным механизмам. Сведения о структуре отвержденного ПАИС-104 получены с помощью ДТА, где на кривой обнаруживается эндо-пик при 135-165 °С ($\Delta H=35\pm 4$ Дж/г) и два экзо-пика, I – интенсивный при 180-195 °С ($\Delta H=185\pm 10$ Дж/г) и II – слабый при 210-230 °С ($\Delta H=60\pm 5$ Дж/г), интерпретированные как пик ступенчатой полимеризации (поликонденсации) олигомерного связующего (I) и пик полимеризации имидных групп (II), а также с помощью ИК-спектроскопии (по изменению соотношения интенсивности пиков при 1420-1435 см⁻¹ – деформационные колебания метиленовой группы в –CH₂–CO–, при 1610–1650 см⁻¹ – полоса валентных колебаний связи С=C в имидном цикле и полосы 940-960 см⁻¹ – полоса неплоских деформационных колебаний Н–С=C–Н) [11].

На основе проведенных предварительных исследований были даны рекомендации по применению НСТ в составе фрикционных материалов и получены различные ВКМ как на асбестовой основе, так и оригинальные безасбестовые материалы.

Был получен известный материал ФК-24А на основе смолы СТ 1138, асбеста, барита, глинозема, бронзовой стружки, технического углерода и добавок 2 и 5 % НСТ (ФК-1, 2). Материал показал характеристики, намного превосходящие прототип.

Таблица 4
Характеристики фрикционных материалов

ФМ	I, мкг/Дж	k	h, мм	НВ
ФК-1	0,009/ 0,011	–	0,02/ 0,09	35/47
ФК-2	0,007/ 0,010	–	0,04/ 0,12	37/50
БА-1	–	0,42/ 0,49	0,11/ 0,18	25/39

Примечание. I – энергетическая характеристика изнашивания, k – коэффициент трения h – линейный износ, НВ – твердость (материал/прототип)

Были также получены безасбестовые ФМ на основе смол СФП-12АК-30 (БА-2) и ПАИС-104, смеси волокон, дисперсных и указанных активных наполнителей (БА-3). Материалы имели гомогенную ровную структуру без агломератов, вздутий и трещин. На их основе получали образцы, результаты испытаний которых приведены в таблице 5.

Как видно из таблицы, полученные новые безасбестовые ФМ отличаются повышенной стойкостью к фрикционному износу, оптимальными коэффициентами трения, высокой теплостойкостью и прочностью соединения с каркасом. Изделия из них имеют более низкие значения твердости и энергетической характеристики изнашивания, меньший линейный износ и больший коэффициент трения.

Таблица 5
Характеристики безасбестовых фрикционных материалов

Материал	$W \times 10^{-12}$, М ³ /Дж	k	h, мм
БА-2	0,5/0,8	0,47/0,38	0,09/0,15
БА-3	0,3/0,8	0,47/0,38	0,08/0,21

Примечание. W – энергетическая характеристика изнашивания на машине СИАМ, k – коэффициент трения h – линейный износ (материал/прототип)

Таким образом, полученные данные позволяют однозначно утверждать, что использованные ароматические дикарбоновые кислоты: ортофталевая, изофталевая и терефталева кислоты являются эффективными модификаторами полимерного связующего и их влияние связано с образованием дополнительных швов а нестехиометрические соединения титана – карбиды, нитриды и карбонитриды – можно отнести к активным наполнителям реактопластов.

Структурирование наполнителей. Известно, что в высоконаполненном композите прочность во многом определяется образовавшимися двух и трехмерными контактами между частицами наполнителя. Для исследования этого явления может с успехом применяться метод фрактографии, который, при использовании известного математического аппарата фрактальной геометрии [12], который позволяет четко интерпретировать структурные изменения в материале. В этом случае основной величиной, описывающей структурирование, будем считать фрактальную размерность границ наполнителя в ВКМ (D). Согласно простым расчетам, при образовании кластера в ВКМ при достижении «границ протекания», эта величина для двумерной поверхности скола составляет 1,01-1,10. При образовании или исчезновении дополнительных элементов проводящей структуры (мостиков, перекрестных каналов, дендритов и т.п.), покрывающих каждые новые 10-11% площади скола величина D будет изменяться через 0,1-0,2 от величин, характерных для

структуры границы протекания, до значений 1,85-1,95, отвечающих полному заполнению площади скола. Если в процессе роста содержания модифицирующих добавок в ВКМ дополнительных процессов структурирования не происходит, то рост будет монотонным и описывается логарифмической функцией.

Если в процессе роста содержания модифицирующих добавок в материале будут наблюдаться процессы структурирования, вызванные внутренними причинами, то на зависимости D от содержания модификатора будет наблюдаться скачек. Таким образом, прослеживая изменения величины фрактальной размерности границ наполнителя в материале, можно судить об эволюции в его внутренней макроструктуре, избегая описательных алгоритмов классической фрактографии.

Для определения D ВКМ необходимо получить изображение поверхности материала, выделить на нем зоны, занятые полимером и наполнителем, провести идентификацию границы раздела, после чего определение фрактальной размерности может быть проведено любым методом [13]. Эта процедура длительна, требует высокой квалификации исследователя и применение дорогостоящей оптической техники.

Авторами был разработан комплекс программ, позволяющий определять фрактальную размерность границ наполнителя в ВКМ автоматически [3, 14]. Комплекс состоит из программы обработки изображений (Analizer) и программы FracDim, позволяющей рассчитывать величину D методом островов среза (МОС) и методом клеток (МК).

В первом случае фрактальная размерность рассчитывается по соотношению периметра границ наполнителя к покрываемой ими площади на изображении шлифа образца.

Во втором методе поверхность покрывается сеткой с известным размером ячейки и производится расчет числа клеток, в которых имеется элемент границы частицы или агломерат наполнителя. Представляя зависимость числа клеток от их размера в логарифмических координатах, находят фрактальную размерность из углового коэффициента полученной зависимости по МНК.

Исходными данными для программ служит графический файл *.bmp, полученный непосредственным сканированным изображением шлифа ВКМ, снятым в среде иммерсионного масла на сканере с высоким разрешением (4800 dpi). Такое разрешение прибора позволяет достоверно фиксировать на

изображении объекты с линейными размерами до 5 мкм, что при габаритах образца 1×1 см дает увеличение в 2000 раз. Файл обрабатывается программой Analizer, происходит пошаговый автоматический поиск и идентификация границ наполнителя и преобразование изображения в черно-белое. Затем файл обрабатывается второй программой. В одном случае происходит определение длины границ наполнителя и площади, занимаемой им поверхности и по соотношению этих величин с учетом разрешения сканера находится фрактальная размерность по МОС.

В методе подсчета клеток на изображение наносится сетка с переменным масштабом ячейки, после чего подсчитывается число элементов границ наполнителя, попавшие в ячейки сетки. Используя МНК, программой вычисляется уравнение зависимости количества клеток, включающих элементы границы от размера клетки в логарифмических координатах, из которого находится D . Алгоритм МК реализован также и в трехмерном варианте, в этом случае исходный файл изображения непосредственно обрабатывается программой FracDim.

Перед выполнением основного алгоритма программа проводит разбиение исходного изображения на 10 фрагментов, выбираемых случайно и представляющих исходное изображение не менее чем на 60%. После основного алгоритма производится усреднение полученных значений и статистическая обработка результатов. Общее время счета программного комплекса установленного на ЭВМ класса Pentium IV для образца ВКМ размером 1×1 см составляет 5-15 мин. Учитывая специфику использованной методики, определяются, конечно, не истинные величины фрактальной размерности, а непосредственно связанные с ними фрактальные характеристики плоского изображения объекта. Фрактальные размерности, определенные как по МОС, так и по МК для исследований образцов оказались схожими и обрабатывались совместно.

Для выяснения природы повышения прочностных свойств *первой группы* полученных материалах получены зависимости фрактальной размерности от содержания модификатора, которые представлены на рис. 7, 8. Зависимость зависимости фрактальной размерности от содержания модификатора имеет типичный S-образный вид, однако положение скачка на указанной кривой не отвечает значению «границы протекания» в подобных материалах и находится в

ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ

области с большим содержанием модифицирующих добавок. Учитывая этот факт, можно говорить о проявлении в изученных материалах эффекта дополнительного структурирования наполнителя.

Результаты исследования фрикционных материалов с использованием в качестве модифицирующих добавок дикарбоновых ароматических кислот представлены ниже.

D клеточная

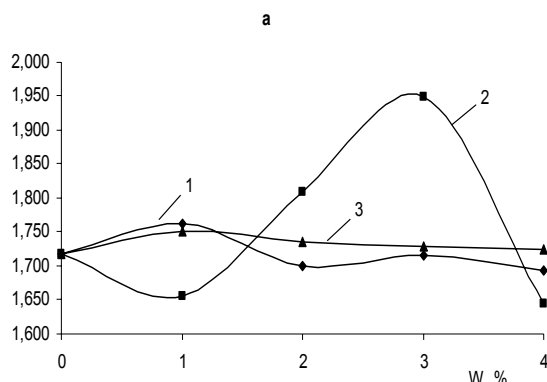


Рисунок 7 – Зависимость фрактальной размерности от содержания ортофталевой (1), изофталевой (2), терефталевой (3) и смеси кислот в материале

В исследуемых образцах вплоть до содержания – 3% модификаторов, фрактальная размерность выше топологической, то есть структура агломератов наполнителя в ВКМ фрактальна, и D зависит от содержания модифицирующих добавок.

Так начиная с концентрации 1% ортофталевой и терефталевой кислоты, эта величина резко возрастает: происходит перколяционный переход $a \rightarrow b$, и структура опять стабилизируется до содержания 3%. Для изофталевой наблюдается другая картина, так начиная с концентрации 1% величина фрактальной размерности очень резко возрастает до содержания 3% и структура опять стабилизируется.

Исследование модифицированных фрикционных материалов с распределенными в полимерной матрице наполнителями неорганической природы, показало существование скачка величины D при переходе содержания модификаторов в 1% для ортофталевой и терефталевой и 3% для изофталевой кислот, совпадающей с границей соответствующего перехода на прочностной зависимости (рис. 3). Величина этого скачка составила 0,035-0,04 единицы D для орто- и терефталевой кислоты, и 0,25 единицы D для изофталевой кислоты. Это свидетельствует об образовании в фрикционном материале

дополнительной связности между наполнителями, покрывающих 3,5-4% для орто- и терефталевой и 25% для изофталевой кислоты площади среза. Исследование фрактальной размерности границ зерен наполнителей и их агломератов показало также адекватность предложенной модели, позволило уточнить границы концентрационных областей и установить наличие четких перколяционных переходов.

D клеточная

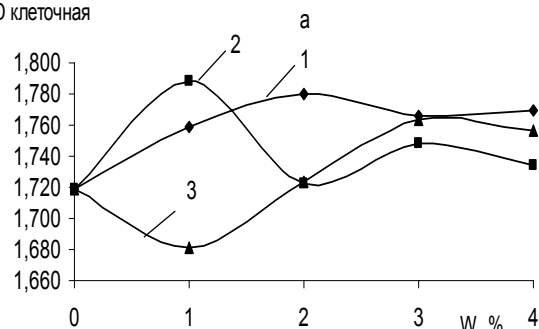


Рисунок 8 – Зависимость фрактальной размерности материала от содержания олеиновой (1), стеариновой (2) и смеси кислот (3)

Таким образом, проведенные исследования позволили установить механизм упрочнения в полимерных композиционных материалах на основе смеси неперекрещенных каучуков и использовании ряда наполнителей неорганической природы. Прочностные свойства фрикционных материалов формируются при различных содержаниях модифицирующих добавок и характеризуются отличающейся друг от друга морфологией. В исследованных фрикционных материалах можно выделить три основных механизма упрочнения: за счет образования вулканизационной сетки, за счет образования дополнительных химических связей, за счет дополнительного упорядочивания внутренней структуры материала.

Проведенные исследования позволили также установить закономерности физико-химических процессов получения высоконаполненных композиционных материалов с нестехиометрическими соединениями титана, предложить модели, описывающие эти процессы и позволяющие целенаправленно влиять на свойства получаемых материалов.

Показана возможность применения величины фрактальной размерности границ наполнителя в ВКМ для описания процессов его структурирования.

Полученные результаты позволяют исследовать и однозначно характеризовать

процесс структурирования наполнителей в фрикционном материале, влияние на них различных факторов, а также управлять этими процессами, меняя свойства материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. – С. 304.
2. Смолин И.А., Кострыкина Г.И., Соловьёв М.Е. Модификация 1-4 цис-изопренового каучука карбоновыми кислотами / Химия и химическая технология. 2002.– т.45.– №45. – С.64-65.
3. Св-во прогр. ЭВМ №2004612560 (RU) от 19.11.2004. Бюлл. №4. – 2004.
4. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми. Пер. с японск. – М.: Мир, 1998. – С. 247.
5. Белоусов А.М., Викторов А.А., Ленский М.А. // Влияние модифицирующих добавок на свойства композиционных материалов / Тр. междунар. конф. «Композит 2005».- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – С. 210 – 211.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1974. – С. 352.
7. Ишков А.В., Сагалаков А.М. // ЖПХ. –2004.– Т.77. – № 10. –С. 1647.
8. Ишков А.В., Сагалаков А.М. // ВМС. – Сер. А. – 2005. – Т.47. – № 6. – С.1046.
9. Эммануэль Н.М., Кнорре О.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.- С. 432.
10. Казицина А.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: МГУ, 1979. – С. 320.
11. Перов Э.И., Ишков А.В., Брамин В.А. // Тр. второй междунар. науч.- техн. конф. “Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред ЭМФ 2001”. Барнаул: Изд-во Алтайского гос. ун-та, 2001. -Т.1.- С. 163.
12. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. – С.250.
13. Fractal and local order in polymeric materials. Ed. Kozlov G., Zaikov G. New York. Nova Science publishers, Inc., 2001. – С.420.
14. Св-во прогр. ЭВМ №2004612598 (RU) от 29.11.2004. Бюлл. №4. – 2004.

Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом Президента РФ № МК-1922.2005.3