

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Д. Насонов, Ф.М. Бетеньков,
А.М. Белоусов, А.А. Викторов

Исследованы физико-механические свойства полимерных композитов модифицированные с помощью высших жирных кислот. Создана новая экологически чистая рецептура фрикционных материалов. Предложена качественная модель изменения прочностных свойств исследованных материалов и проанализирована возможность управления их свойствами. Установлены границы релаксационных переходов из стеклообразного в вязко-текучее состояние.

Введение

Развитие отрасли автомобилестроения требует создания новых полимерных материалов, способных сохранять высокие эксплуатационные и физико-механические характеристики при определенных внешних воздействиях, в частности, тормозных прокладок с повышенной термо- и износостойкостью.

В настоящее время в процессе производства фрикционных композиций для изготовления тормозных прокладок повсеместно происходит замена асбеста на волластонит. Это связано с тем, что асбест обладает канцерогенными свойствами. В тоже время волластонит такими свойствами не обладает. Одним из контролируемых параметров фрикционных композиций являются физико-механические характеристики. Ранее была показана возможность повышения прочностных и пластических свойств резиновых смесей в процессе их изготовления и эксплуатации за счет введения модификаторов - дикарбоновых и фталевых кислот [1,2].

Экспериментальная часть

В качестве модификаторов были использованы высшие жирные кислоты, которые вводились в процессе вальцевания на 10 минуте при общем времени вальцевания 20 минут в количестве 1 – 4 % (по массе) от смеси каучуков (п, %).

Далее проводилась вулканизация композиционной массы. В результате, которой композиция приобретала заданную форму и прочностные свойства.

Состав фрикционной композиции представлен в таблице 1.

Таблица 1 Состав фрикционной смеси

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

Модификацию полимерного связующего фрикционных материалов путем введения веществ из группы высших жирных кислот: олеиновая и стеариновая кислоты, а также смесь этих кислот, взятых в равных пропорциях.

Вулканизацию осуществляли серной системой вулканизации, которая включала ускорители и активаторы вулканизации.

Для исследования физико-механических характеристик фрикционных материалов использовался метод динамического механического анализа.

Метод динамического механического анализа хорошо зарекомендовал себя при измерении свойств полимеров. Результаты, полученные с помощью метода динамического механического анализа, содержат два вида информации, что делает его весьма привлекательным для исследования материалов такого класса. Во-первых, динамический механический анализ дает сведения о механических показателях в стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимера, включаемых в регистрационные сертификаты ма-

териалов. Во-вторых, с его помощью получают информацию о молекулярной подвижности, фазовых и релаксационных переходах, физических и химических процессах, происходящих в композите. Выбор данного метода обусловлен еще и тем, что он позволяет измерять динамический модуль сдвига G и тангенс угла механических потерь $\text{tg}\delta$ в широком интервале температур, включающем в себя наиболее интересную область - переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, где механические потери в материале очень велики, а величины G и $\text{tg}\delta$ могут изменяться на несколько порядков. Использование других методов не позволяет проводить подобных измерений. Измерение динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния проводится при малых деформациях образца и на низких частотах. Малые деформации, отсутствие разрушающих напряжений на образец в процессе измерений исключают влияние данного метода на структуру композитного материала. В качестве образцов использовались образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с характерными размерами $1 \times 9 \times 60$ мм.

Обработка экспериментальных данных и анализ погрешностей эксперимента

Для нахождения G использовались следующие расчетные формулы:

$$G = \frac{4\pi^2 J F_g}{T_K^2} \times \left(1 - \frac{\Delta^2}{4\pi^2} - \frac{T_K^2}{T_0^2} \right);$$

$$\Delta = \frac{1}{N} \text{Ln}(10) = \frac{2,303}{N},$$

где J - момент инерции маятника; T_K - период колебаний маятника с образцом; Δ - логарифмический декремент затухания системы торсион-образец; T_0 - период собственных колебаний маятника; Δ - логарифмический декремент затухания системы без образца; N - количество колебаний маятника с образцом; F_g - коэффициент, зависящий от геометрических размеров образца и для образцов прямоугольного сечения равный:

$$F_g = \frac{3l}{bh^3 \times \left(1 - 0,63 \frac{h}{b} \right)},$$

где h - толщина; b - ширина; l - длина образца.

Непосредственно в процессе эксперимента измеряют T_K и N , а также температуру, при которой эти параметры определены.

Погрешность измерения G для полимеров с $G \geq 10^8 \text{ Па}$ составляет 3%. В случае, когда $G = 10^5 - 10^6 \text{ Па}$, погрешность возрастает до 7%.

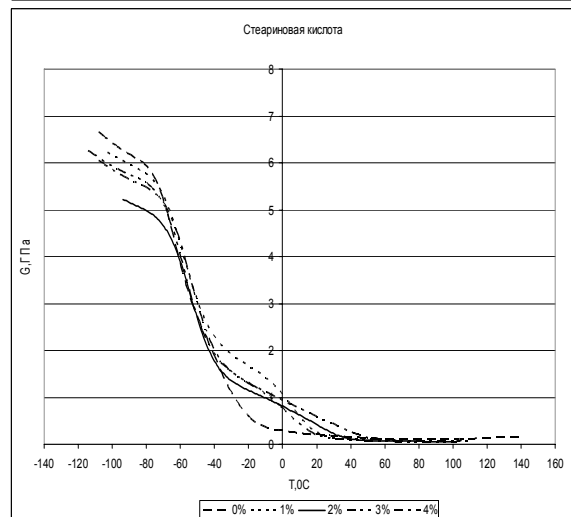
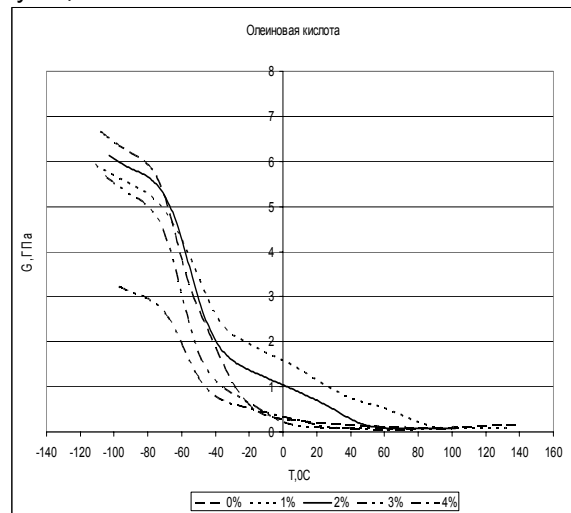
Частота колебаний маятника - 1 Гц

Точность поддержания температуры в термокамере - $0,5^\circ\text{C}$

Определение температуры стеклования производилось при помощи метода аппроксимации зависимости G от температуры и последующего нахождения первой и второй производных от функции, выражающей данную зависимость.

Результаты и обсуждение

На температурных зависимостях динамического модуля сдвига G от температур видны две характерные области высокоэластического состояния, которые характеризуют каждый из компонентов полимерного связующего.



К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

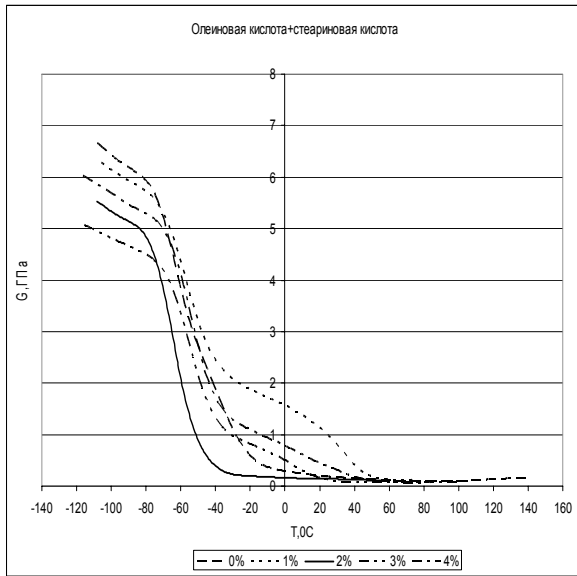
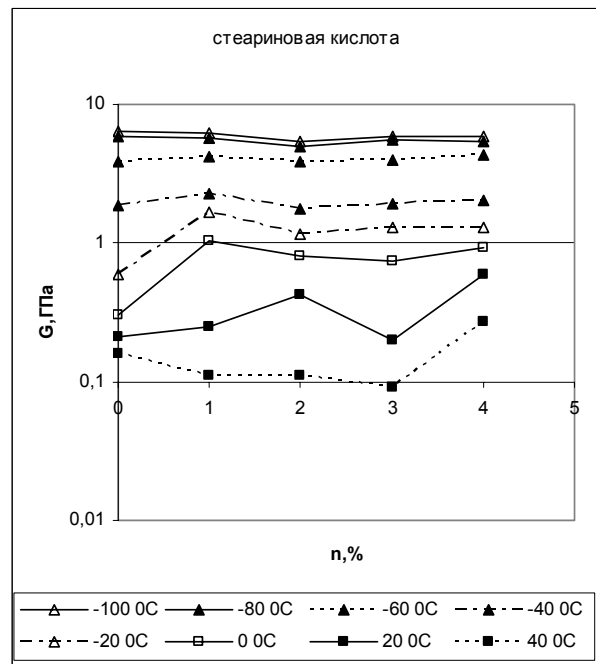
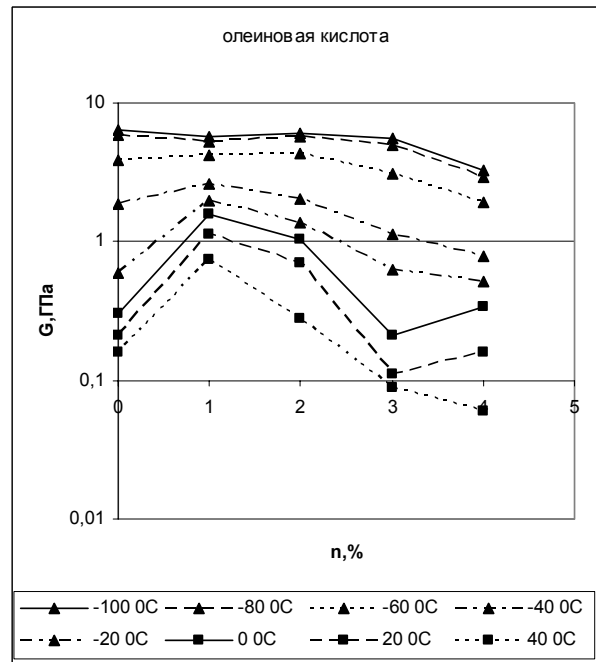


Рисунок 1 Графики зависимости динамического модуля от температуры для различных концентраций модификаторов (аппроксимированные кривые)

Характер изменения динамического модуля сдвига G' от концентрации модификаторов представлена рисунке 2. Так из представленных зависимостей видно, что использование модификаторов в количестве 1 % приводит к значительному увеличению прочностных свойств фрикционного материала. Дальнейшее повышение содержания модификаторов приводит к снижению прочностных свойств. Данные эффекты изменения прочностных характеристик можно объяснить тем, что при модификации полимерного связующего происходит изменение эффективной плотности сшивки [3], в связи, с чем изменяется молекулярная подвижность макромолекул. В тоже время, дальнейшее повышение концентрации модификаторов вызывает ухудшение прочностных показателей в связи с их преобладающим действием как поверхностно-активных веществ.



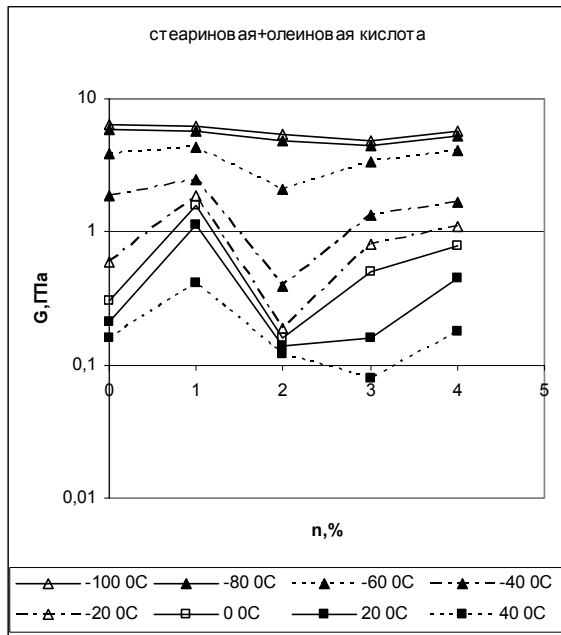


Рис 2 Графики зависимости величины динамического модуля сдвига от содержания модификатора для различных температурных областей.

Влияние модификаторов в основном реализуется в процессе их взаимодействия с полимерным связующим.

При рассмотрении температурных зависимостей G можно также выделить то, что для представленной фрикционной композиции характерны две температуры стеклования, которые характеризует теплостойкость каждой из компонент связующего [4, 5]. Первый переход наблюдается в области от минус 80 °C до минус 40 °C, который соответствует дивинильному каучуку. Второй релаксационный переход проявляется в области от минус 20 °C до плюс 50 °C, который соответствует изопреновому каучуку.

Характер изменения температур стеклования представлен в таблице 2.

Как показано в таблице 2 наиболее заметное влияние модификаторы оказывают на второй температурный переход. В целом данные таблицы свидетельствуют о том, что введение модификаторов в состав фрикционной композиции приводит к значительному смещению границ второго температурного перехода и расширению области температур, при которых могут эксплуатироваться представленные фрикционные композиции.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что используемые модификаторы оказывают существенное влияние на

изменение величины модуля динамического сдвига в области высокоэластического состояния, а также на изменение температуры стеклования полимера. Отмеченные обстоятельства позволяют сделать заключение о том, что предлагаемые фрикционные материалы фрикционные материалы можно использовать во всех климатических зонах России.

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ
ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Таблица 2 Характер изменения температур стеклования исследуемых фрикционных композиций

5. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978, 312 с.

Олеиновая кислота	T11, °C	Tc1, °C	T21, °C	T12, °C	Tc2, °C	T22, °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-70	-50	-38	4	15	40
2	-67	-56	-46	25	33	46
3	-71	-60	-50	-21	-14	0
4	-68	-59	-49	7	11	27
Стеариновая кислота	T11, °C	Tc1, °C	T21, °C	T12, °C	Tc2, °C	T22, °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-69	-58	-48	-4	5	16
2	-64	-54	-44	15	19	33
3	-69	-58	-48	-8	1	16
4	-66	-58	-48	28	31	49
Смесь олеиновой и стеариновой кислот	T11, °C	Tc1, °C	T21, °C	T12, °C	Tc2, °C	T22, °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-69	-57	-46	23	32	43
2	-75	-64	-55	-	-	-
3	-66	-55	-44	-6	3	14
4	-64	-54	-44	0	6	13

Tc1, Tc2 -температуры стеклования
T11, T21 –начальная граница температурного перехода

T12, T22 –конечная граница температурного перехода

Знак «-» показывает, что не наблюдалось второго температурного перехода.

Список литературы

1. Смолин И.А., Кострыкина Г.И., Соловьёв М.Е. Модификация 1-4 цис-изопренового каучука карбоновыми кислотами./ Известия вузов Химия и химическая технология. 2002.– т.45.– №45.– вып. 7.- с.64-65

2. А.Д. Насонов, Ф.М. Бетеньков, А.М. Белоусов, А.А. Викторов Исследование влияния модификаторов на полимерное связующее фрикционных материалов методом ДМА./ Ползуновский вестник. 2006.-№2-1.- с.141-145

3. Викторов А.А., Ленский М.А., Белоусов А.М., Насонов А.Д., Бетеньков Ф.М. Исследование параметров вулканизационной сетки и кинетики вулканизации композиционных материалов. Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во ТПУ, 2006. С 67

4. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973, 295 с.