

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. Е. Рогов, А. М. Гурьев

В работе описан способ получения полимер-полимерных покрытий на фторопластовых изделиях герметизирующего назначения. Показано, что данный способ существенно повышая износостойкость и твердость рабочих поверхностей фторопластовых изделий позволяет сохранить упругоэластичные свойства матрицы.

Ключевые слова: металлофторопластовая лента, фторопласт, подшипник, производство, износостойкие свойства.

В настоящее время для герметизации подвижных соединений используются как традиционный уплотнительный материал – резина, так и различные полимерные материалы, в том числе и политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт). Отличиями физико-механических свойств резины и ПТФЭ обусловлены существенные различия в конструктивном оформлении уплотнительных устройств. В силу высоких упругоэластичных свойств герметичность резиновых уплотнений обеспечивается натягом уплотнительных элементов на герметизируемые поверхности, что позволяет устранить зазоры, обусловленные микронеровностями поверхностей уплотнительной и герметизируемой детали и отслеживать их поведение в динамических условиях. Для фторопласта и на его основе композитов, характеризующихся жесткостью и твердостью обеспечение герметичности только за счет предварительного натяга практически невозможно. Из-за возникающих релаксационных процессов напряжения, при деформации уплотнительных элементов достаточно быстро исчезают и тем самым герметичность соединения нарушается. Поэтому в отличие от эластомерных уплотнений фторопластовые герметизирующие устройства оснащаются дополнительными системами поджатия. Фторопластовые уплотнения используются в самом широком диапазоне эксплуатационных условий в силу ряда преимуществ по сравнению с резиной: это низкий коэффициент трения, широкий диапазон эксплуатационных условий (от 13 до 533К), высокая химическая стойкость, возможность работы в режиме «полусухого трения», что позволило их применение в большегрузной транспортной технике, например, в амортизаторах гид-

122

роподвесок автомобиля Белаз. Вместе с тем, для ПТФЭ характерен ряд негативных качеств [1], («псевдотекучесть», низкая износостойкость и твердость). Воздействие высоких давлений масел и газов на фторопластовые манжеты приводит к деформированию и изменению геометрических размеров последних в зоне трения, особенно это характерно при их эксплуатации в области высоких температур. Парирование этого явления обычно осуществляется конструктивно – созданием специальных полостей для затекания материала, ограничением пространства, занимаемого уплотнением и другими техническими решениями [2,3]. Однако в большинстве случаев такие конструктивные изменения узла трения [4,5] приводят к усложнению конструкции и значительным материальным затратам. Повышение износостойкости ПТФЭ традиционным способом путем введением различных наполнителей уменьшает эластичность материала, повышает твердость, требуя увеличения мощности системы поджатия.

Известно [6], что повышение долговечности уплотнений более эффективно может быть обеспечено за счет применения различных модифицированных полимерных смесей и композитов с повышенными эксплуатационными свойствами и износостойкостью, по сравнению с конструктивными методами. Имеется большое число работ в области химико-физической модификации по изучению влияния различных минеральных компонентов на эффективность модифицирования структуры и свойств Ф-4. Модификации же полимерными и тем более бинарными полимерными смесями уделяется не столь пристальное внимание. Вместе с тем использование именно полимерных компонентов и их смесей имеет ряд преимуществ.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2010

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

имуществ, среди которых особенно интересна возможность достижения эффектов взаимного усиления. В качестве компонентов для создания новых композитных материалов на основе ПТФЭ большой интерес представляют ароматические полигетероарилены и смеси на их основе в силу сочетания таких свойств, как тепло -, термо - и химстойкость, превосходная термоокислительная стабильность с высокими механическими, диэлектрическими и антифрикционными свойствами [7-9].

В работах [10-13] исследованы смешанные композиционные материалы на основе ПТФЭ и поли-пара-оксибензоила (ПОБ) с целью улучшения теплопроводности и износостойкости. Выбор ПОБ обусловлен, прежде всего, тем, что последнему присущи повышенная термостойкость и высокая износостойкость. Благодаря комплексу ценных свойств ПОБ нашел за рубежом применение в качестве изделий антифрикционного и антикоррозионного назначения. Новое поколение материалов представлено маркой «Экнол-20» полученной на основе ПОБ с 5% наполнителем - сополимером тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, а также «Экксел», «Полифлон», используемых в подшипниках скольжения в паре с нержавеющей сталью, алюминием, бронзой и другими металлами без смазки.

В существующих литературных источниках практически не рассматриваются вопросы повышения эксплуатационных характеристик композиций на основе ПТФЭ и, особенно, их термостойкости и твердости с помощью модифицирования, как новыми термостойкими полимерами, так и их смесями или сплавами.

Новые термостойкие полимеры [14-18], разработанные в последнее время в России и за рубежом, обладают целым рядом уникальных свойств: термостойкостью, износостойкостью, высокими механическими свойствами, что позволяет создавать композиции, сочетающие свойства ПТФЭ и термостойких полимеров при этом возможность подобной модификации реализуемы в следующих направлениях.

- Реализация механизма армирования ПТФЭ порошкообразными полимерами, не отличающимся от механизма наполнения с помощью минеральных наполнителей. Только для системы полимер-полимер характерно образование на границе раздела переходного слоя из-за диффузионных процессов, происходящих даже, несмотря на термодинамическую несовместимость компонентов. Наличи-

ем граничного слоя обуславливает адгезионное взаимодействие между полимерными наполнителями, что важно для фрикционного и механического упрочнения полимер-полимерных композиций [17]. В качестве наполнителей применяются порошки полимеров с размерами от 35 до 50 мкм. Наибольшее распространение в качестве полимерных наполнителей получили такие полимеры, как полифениленсульфид, полигидроокисбензоларопласт, полиимид и др., обладающие высокой термостойкостью, способные выдерживать без разложения температуру спекания ПТФЭ.

- Наполнение ПТФЭ растворимыми термостойкими полимерами в комплексе с другими минеральными наполнителями, приводящее к увеличению термостойкости с достаточными антифрикционными характеристиками [19]. Подобное увеличение термостойкости композиций на основе фторопласта-4 и повышение термостойкости узлов и механизмов, в конечном счете, приводят к повышению мощности, производительности эксплуатируемых машин в целом.

Однако оба этих способа требуют значительного количества полимера, однако из-за того, что промышленное производство термостойких полимеров - полигетероариленов не налажено, а опытные небольшие партии продукта дефицитны и высокзатратны, то исследования, как правило, ограничиваются патентами.

Для сокращения расхода полимера, но с сохранением необходимых эксплуатационных характеристик политетрафторэтилена можно проводить не объемное наполнение фторопласта термостойкими полимерами или их смесями, а достаточно осуществлять модификацию поверхности трения изделий из ПТФЭ.

Поверхностная модификация ПТФЭ термостойкими полимерами заключается в разработке новых технологий нанесения теплостойких полимеров на поверхность трения уплотнительных элементов с целью увеличения износостойкости, термостойкости и твердости поверхностного рабочего слоя. Очевидно, что это позволит существенно снизить расход полимера и повысить износостойкость, термостойкость, а также и физико-механические свойства поверхностного слоя сохраняя при этом высокие эластичные свойства фторопласта.

НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПРЕДПОСЫЛОК БЫЛ РАЗРАБОТАН НОВЫЙ СПОСОБ ЛЕГИРОВАНИЯ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ДЕТАЛЕЙ ТЕРМОСТОЙКИМИ ПОЛИМЕРАМИ ИЛИ ИХ СМЕСЯМИ [20].

В качестве объектов исследования для поверхностной модификации ПТФЭ в данной работе использовались следующие термостойкие полимеры:

- полибензимидазол (ПБИ) ВТУ-ПБИ-ИФ-76 с различной молекулярной массой;
- полибисмалеимид (ПБМИ марки ПАИС-полиамидоимидная смола) ТУ-6-09-06-143-79 производство опытного цеха КНИИХП КНПО «Карболит» г. Кемерово;
- полиимид (ПИ) наработка лаборатории химии полимеров ИЕН БФ СО РАН;
- полиамидобензимидазол (ПАБИ) наработка лаборатории химии полимеров ИЕН БФ СО РАН;
- смеси полимеров ПБИ(1,2,3) и ПАИС, состава ПБИ-1/ПАИС, ПБИ-2/ПАИС, ПБИ-3/ПАИС.

Принципиальным отличием способа является получение полимер-полимерных покрытий на фторопластовых изделиях или заготовках непосредственно в процессе изготовления. Главная особенность такого способа заключается в том, что термостойкие полимеры полигетероарилены используются не как обычно в виде порошков, а в виде раствора в органическом растворителе - *N,N*-метилформамиде (ДМФА). Нанесение раствора полимера производится на рабочую формообразующую поверхность пресс-формы, после чего проводятся операции по засыпке шихты и прессование.

Проведенные исследования показали, что для получения толщины поверхностного полимер-полимерного слоя на фторопластовых изделиях в пределах 1,0-2,0 мм необходима концентрация растворов полимеров в пределе от 20 до 30 мас. %. Толщина данного покрытия обусловлена тем, что величина допустимого износа уплотняющих элементов не превышает 1 мм [6].

Разрешение проблем совместимости смесей полимеров решалось путем совместного растворения исходных полимеров в растворителе *N,N*-диметилформамиде. В исследованных смесях роль трехмерной сетки выполняет полиамидоимидная смола (ПАИС) линейного полимера полибензимидазол ПБИ(1,2,3). Образование трехмерной сетки из ненасыщенного олигомерного продукта

(ПАИС) происходит в результате термической обработки как в результате реакции присоединения NH_2 – группы к двойной связи, так и за счет раскрытия ненасыщенных связей малеимидного цикла. Содержание ПАИС в смеси составляло от 10-50 % мас., интервал 10%.

Триботехнические испытания фторопластовых втулок размерами $\varnothing 32,5 \times \varnothing 25,5 \times 20$ мм, проведенные по схеме «вал-втулка» в режиме сухого трения при нагрузке 200 Н и скоростью скольжения 1м/с, в течение 8 часов, показали, что массовый износ в процессе трения для исследованных покрытий уменьшается в 30-80 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Оказалось, что наибольшей износостойкостью обладают покрытия с ПБИ и его смесями. Коэффициент трения для всех полученных композиций меняется незначительно (его величина стабильна за время испытания).

Увеличение износостойкости и сохранение низких значений коэффициента трения невозможно объяснить с позиции изменения адгезионных или механических характеристик. Основной причиной этого является существенное изменение структуры фторопласта под влиянием модифицирующих полимерных компонентов. Электронные снимки модифицированного смесью ПБИ-3/ПАИС со структурой типа полу-ВПС состава 70/30 слоя покрытия, приведенные на рисунке 1, свидетельствуют с одной стороны о наличии, ламелярных включений фторопласта (рис. 1(а)), с другой, – сферолитных в аморфную область полу-ВПС (рис.1(б)).

Таким образом, в процессе трения во взаимодействие с контактирующей поверхностью вступают не только отдельные макромолекулы ПТФЭ, но и надмолекулярные образования – сферолиты, разрушение которых требует более высоких значений энергии. Далее установлено, что увеличение износостойкости и сохранение низких значений коэффициента трения с одной стороны связано с образованием, ламелярных включений ПТФЭ, с другой – сферолитных в аморфную область смесей и именно эти изменения в структуре фторопласта увеличивают износостойкость в десятки раз, практически не изменяя другие характеристики ПТФЭ.

Проведена работа по разработке и исследованию модифицированных материалов на основе ПТФЭ наполненных свинецсодержащими соединениями.

Данный аспект интересен как с научной, так и практической стороны. Научный

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

интерес заключается в исследовании и получении достоверных данных и в выявлении механизмов получения и изнашивания данных металлополимерных материалов. Практический интерес связан с необходимостью создания действительно износостойких композиций, востребованных промышленностью для специальных узлов трения и подвижных сопряжений.

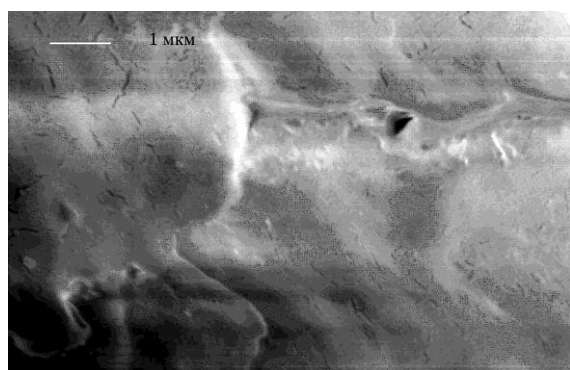
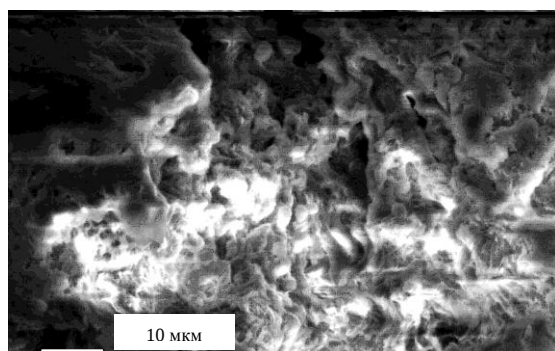
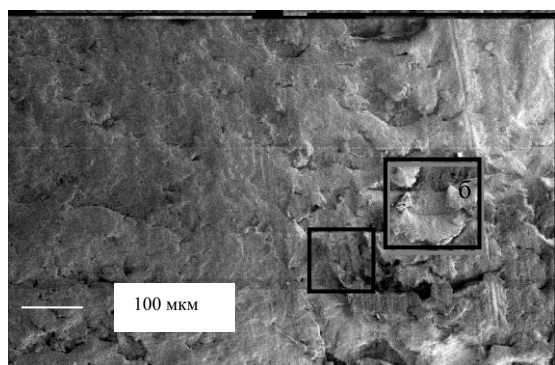


Рисунок 1 - Электронные снимки модифицированной поверхности ПТФЭ (смесь ПБИ-3/ПАИС со структурой типа полу-ВПС состава 70/30)

Из работ Pratta G. (Wear, Elsevier Publ., 1967) следует, что некоторые соединения свинца, применяемые в качестве наполнителей ПТФЭ, вносят существенные изменения в термическое поведение фторопласта-4 при ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2010

спекании на воздухе и при этом повышают эксплуатационные характеристики наполненных композиций. На основе литературных данных и предварительных экспериментов были выбраны следующие свинецсодержащие соединения (таблица 1).

На рисунке 2 представлены графики зависимости предела прочности при растяжении фторопластовых композиций от количества наполнителя мас. % (порошок свинца (Pb) марки ПСА ГОСТ 16138-78, оксид свинца (PbO) ГОСТ 9199-77, диоксид свинца (PbO_2) ГОСТ 4616-78 и свинцовый комплексный наполнитель, (Pb_k)) при спекании в различных газовых средах.

Спекание изделий в различных газовых средах вызвано тем, что во фторопластовых композициях со свинецсодержащими соединениями (Pb , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4) при спекании на воздухе по традиционной технологии происходит деструкция полимера.

Предположение Pratta G. о наличии термохимических реакций между оксидом свинца или порошком свинца и политетрафторэтиленом вызывает большое сомнение в силу высокой химической стойкости, инертности и термостойкости ПТФЭ.

Поскольку термохимические реакции, приводящие к деструкции полимера, проходят в основном на воздухе (в инертной атмосфере они отсутствуют (рисунок 1)) впервые выдвинуто предположение о наличии окислительных процессов, протекающих в самих свинецсодержащих наполнителях.

Проведенные опыты по самовозгоранию показали, что воспламенение аэрогелей из высокодисперсного свинца и комплексного свинцового наполнителя на воздухе зависит от массы и происходит в форме тления, при отсутствии резкого скачка температуры порошков в момент воспламенения. Высокодисперсный порошок свинца, полученный восстановлением из оксидов свинца, относится к пирогорючим веществам, а оксиды свинца (PbO , PbO_2) к данной категории не относятся.

Литературные данные по тепловому самовозгоранию наполнителей в полимерной матрице отсутствуют. Из теории теплового воспламенения следует, что при достаточном объеме окислителя-кислорода в зоне реакции обязательно происходит возгорание высокодисперсных порошков металлов. При этом доставка кислорода до частиц дисперсного порошка в данном случае осуществляется через инертную полимерную матрицу.

Таблица 1 - Свойства наполнителей

Наполнитель	Плотность, кг/м ³	Температура, К	Содержание свинца в %	Дисперсность, мкм	Форма частиц	Цвет
Свинец	11340	600	93,7	до-55	Сферическая	Синевато-серый
PbO	8000	1073	92,8	до-12	осколочная	желтый
PbO ₂	9370	563-613 разл.	86,6	до-12	осколочная	коричнев
Pb _k	8900	600	75,2	до-15	осколочная	черный

I. Воздух

II. Диссоциированный аммиак

III. Аргон

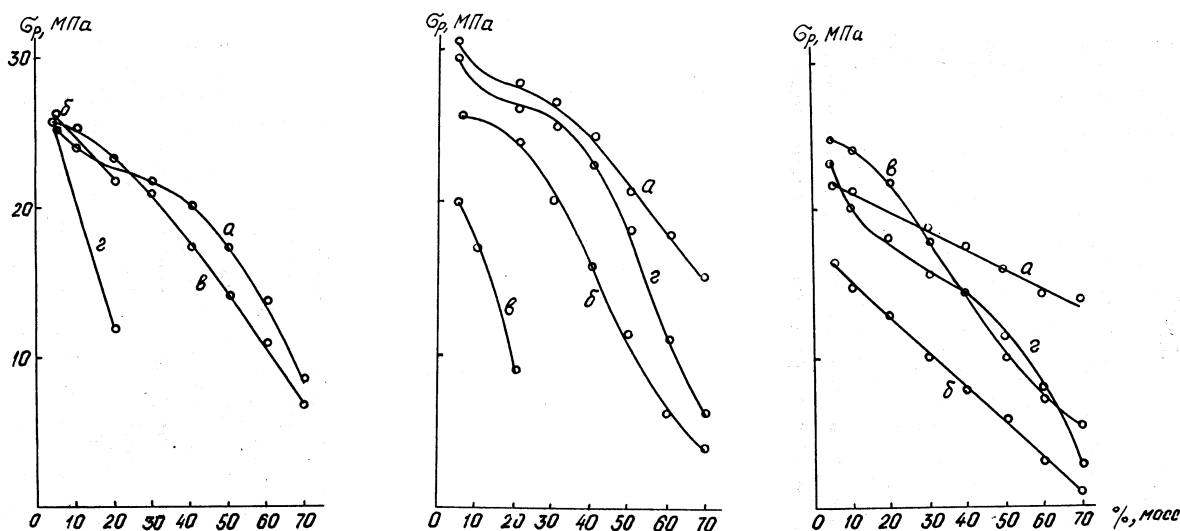


Рисунок 2 - Концентрационные зависимости предела прочности при растяжении композиций:
а – ПТФЭ + свинцовый порошок; б – ПТФЭ + оксид свинца; в – ПТФЭ + диоксид свинца;
г – ПТФЭ + комплексный свинцовый наполнитель

Главным и отличительным свойством самовозгорания по сравнению с простым процессом горения является то, что процесс самовозгорания начинается с середины образца (максимум температуры устанавливается в середине образца) и затем распространяется к периферии (это малоизвестный факт).

Проявление характерных признаков теплового самовозгорания (нарушение сплошности образцов начинается с их середины (рисунок 3а, 3б)) во фторопластовых заготовках с высокодисперсным свинцом и оксидами свинца означает, что экзотермические химические превращения во фторопластовых композициях с данными соединениями являются реакциями теплового самовозгорания наполнителей, причем степень наполнения влияет на параметры горения.

Дефекты разрушения заготовок зависят от процентного содержания наполнителя и характеризуются следующими видами раз-

рушений от степени наполнения: поперечное растрескивание по середине образцов (рис. 3а); конусообразный кратер выходящий из центра заготовки - таблетки (рис. 3б), а также полная потеря формы изделия с деструкцией полимера вспениванием.

Проявление теплового самовозгорания высокодисперсных частиц свинца при небольшой концентрации (20 мас.%) связано с механоактивацией поверхностей частиц наполнителя непосредственно в процессе приготовления шихты при гомогенизации полимера и наполнителя в высокоскоростном смесителе.

Рентгенофазовые исследования соединений PbO и PbO₂ показали, что каждый из оксидов свинца существует в двух модификациях: оксид свинца переходит из одной модификации в другую при температуре 742K (на рентгенограмме наблюдаются линии обеих модификаций, которые не меняются после выдержки образцов при температуре 623K)

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

хотя, при простом растирании порошка оксида свинца в ступке переход из одной модификации в другую происходит мгновенно; модификации диоксида свинца при нормальном давлении взаимопревращаемы в интервале температуры спекания ПТФЭ.

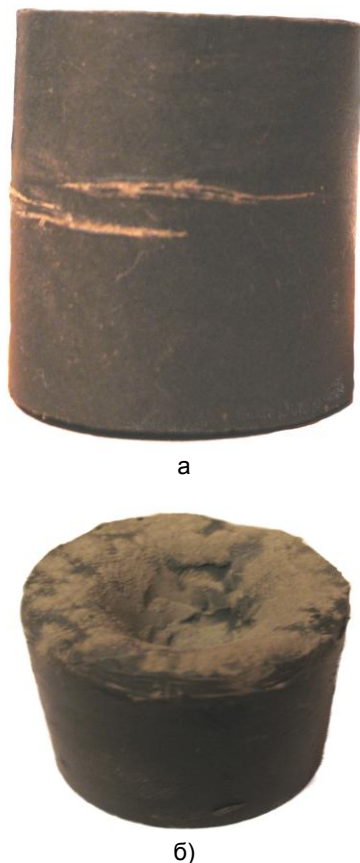


Рисунок 3 - Фотографии фторопластовых образцов:
а - содержащего 20 мас.%,
б - содержащего 50 мас. % высокодисперсного свинцового порошка после спекания

Таким образом, можно утверждать процесс теплового самовозгорания порошков PbO и PbO_2 обусловлен двумя факторами: возникновением внутренних напряжений и искажений параметров кристаллических решеток частиц наполнителя во время интенсивного перемешивания и прессования; изменением фазовых состояний при температуре спекания полимера, что подтверждается литературными данными.

Из всех исследуемых свинецсодержащих наполнителей тепловое самовозгорание в большей степени наблюдается в композициях с оксидом свинца.

Термохимическая реакция между полимерной матрицей и диоксидом свинца про-

исходит и в восстановительной атмосфере, при этом дефекты разрушения полностью соответствуют вышеописанным; это свидетельствует о реакции самовоспламенения, хотя механизм теплового самовозгорания отличается от происходящего при термообработке на воздухе. Механизм этого не совсем ясен, однако, вероятно, наличие восстановительной среды катализирует процесс перехода диоксида свинца в оксид, что и приводит к самовоспламенению последнего.

Путем применения различных газовых сред при спекании получен целый ряд дисперсно-наполненных фторопластовых композиций со свинецсодержащими наполнителями, некоторые из них по прочностным и в большей степени по деформационным свойствам превосходят известные фторопластовые композиции.

Отсутствие корреляционной связи между прочностными и фрикционными свойствами антифрикционных материалов потребовало дальнейших триботехнических исследований для всех полученных фторопластовых композиций.

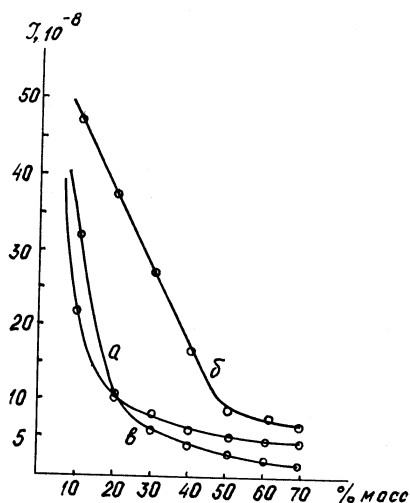
Триботехнические испытания композиций проводили по схеме «вал-втулка» без смазочного материала при нагрузке 200 Н и скорости скольжения 1 м с^{-1} , время испытаний – 1 ч (3,6 км), 8 ч (28,8 км) и 20 ч (72 км). Контртело (стальной вал) перед каждым испытанием шлифовали до шероховатости $R_a \approx 0,63 \text{ мкм}$. Износ полимерного образца определяли взвешиванием до и после испытаний с точностью 0,001 г. Температуру в образце измеряли на расстоянии 1,5-2 мм от поверхности вращающегося контртела.

Основные результаты триботехнических исследований представлены в виде зависимости интенсивности изнашивания фторопластовых композиций от процентного содержания свинецсодержащих наполнителей (рисунки 4, 5).

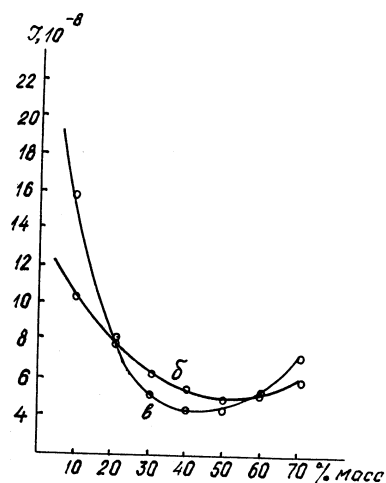
Видно, что введение наполнителей существенно изменяет процессы трения и изнашивания полимера. Существенное влияние на износостойкие свойства фторопласта оказывает процентное содержание наполнителя. С повышением количества наполнителя в композициях значительно снижается износ материала. Так при 10% содержании наполнителя интенсивность изнашивания уменьшается на один два порядка, в зависимости от разновидностей применяемых наполнителей. По мере дальнейшего роста количества наполнителя до 30-40 мас. % продолжается снижение интенсивности изнашивания; при

увеличении содержания наполнителя выше 40% (рис. 4.) интенсивность изнашивания проходит через минимум с дальнейшим увеличением. Подобное увеличение объясняется уменьшением прочностных характеристик и увеличивающейся пористостью композиций. Увеличения интенсивности изнашивания для композиций ПТФЭ и свинцового порошка (рис. 4.1) не происходит из-за ограниченного интервала наполнения.

Анализ результатов (рис. 4, 5) свидетельствует о том, что интенсивность изнашивания определяется типом наполнителя. Например, интенсивность изнашивания композиций с порошком свинца и PbO на порядок и более превосходят композиции с диоксидом свинца или комплексным свинцовым наполнителем.

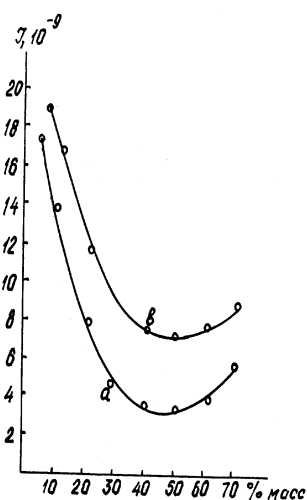


I-ПТФЭ + порошок свинца

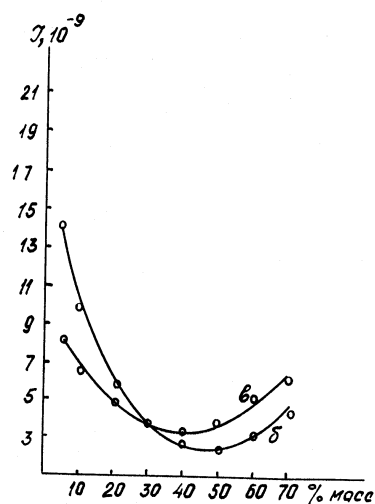


II-ПТФЭ + оксид свинца

Рисунок 4 - Концентрационные зависимости интенсивности изнашивания композиций при спекании в различных газовых средах (время испытаний 1 час):
а – воздух, б – диссоциированный аммиак, в – аргон



I-ПТФЭ + диоксид свинца



II-ПТФЭ + комплексный свинцовый наполнитель

Рисунок 5 - Концентрационные зависимости интенсивности изнашивания композиций при спекании в различных газовых средах (время испытаний 1 час):
а – воздух, б – диссоциированный аммиак, в – аргон. Время испытаний 1 час

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Оптимальное количество каждого выбранного наполнителя (за исключением свинцового порошка), приводящего к минимальному износу фторопластовых композиций, колеблется в пределах 40-50 мас. %.

При испытании на трение выявлена некоторая особенность для композиций с промышленным свинцовым порошком, спеченным в восстановительной атмосфере при наполнении 70 мас.%. Для данной композиции коэффициент трения в начальный период работы был равен 0,2-0,21, но к концу испытаний наблюдался значительный его рост до 0,34. После эксперимента при визуальном осмотре на стальных контртелах были обнаружены покрытия, с характерным свинцовым блеском. Это же явление наблюдалось и для композиций с меньшим наполнением, но при более длительных испытаниях (рисунок 6).



Рисунок 6 - Поверхность стального контртела после 1,5 часов фрикционного взаимодействия с фторопластовой втулкой, содержащей 30% ПТФЭ + 70мас.% Pb (спекание в среде диссоциированного аммиака)

Толщина такого покрытия на контртеле после охлаждения достигала величины порядка 0,5 мм. Образование свинцового покрытия начиналось с образования очаговых точек-выступов, которые при дальнейшем процессе трения сливались в более крупные с переходом на сплошное покрытие. Выявлено, что начало повышения коэффициента трения, происходит в момент образования на стальном контртеле очаговых точек, причем после этого наблюдается резкое увеличение последнего.

На рисунке 7 представлена фотография поверхности трения фторопластового композита, содержащего 40 мас. % Pb в на-

чальный период испытания, на которой виден разброс размеров частиц наполнителя.

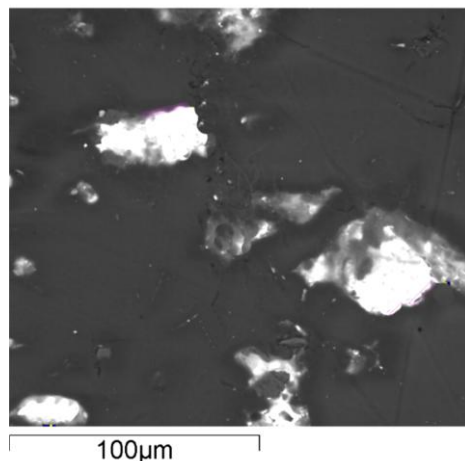


Рисунок 7 - Поверхность трения в начальный период испытаний фторопластовой втулки, содержащей 40 мас.% Pb (промышленный порошок)

Известно, что порошок свинца представляет собой зерна металлического свинца, покрытого снаружи слоем оксидной пленки, (является двухфазной системой), состав его не может быть выражен какой-либо стехиометрической формулой, однако очевидно, что размер оксидной пленки на поверхности свинца может изменяться в широком интервале в зависимости от степени окисления.

Поскольку в зоне трения частицы свинца контактируют с контртелом через оксидные соединения и при спекании в восстановительной атмосфере полимерной матрицы происходит уменьшение их размеров или восстановление до металла, то можно предположить, что на постоянно истирающейся поверхности при определенных условиях трения (скорость, давление и температура) возникают кратковременно моменты, когда при недостатке кислорода поверхность крупной частицы не успевает покрыться оксидами и процесс трения происходит по ювенильной поверхности свинца, приводя тем самым к схватыванию двух металлических тел. Очаговое схватывание характеризуется переносом частиц свинца на поверхность контртела, что приводит к увеличению коэффициента трения с дальнейшим повышением температуры в зоне трения, к расширению данного покрытия и, как следствие, к катастрофическому износу полимера. Данный факт наблюдался и при длительных испытаниях образцов спеченных на воздухе.

Для выяснения правомерности данного предположения дополнительно были проведены испытания со свинцовым порошком с такой же дисперсностью, но другой степенью окисления. Проведенные триботехнические испытания фторопластовых композиций со степенью наполнения 40 мас. % при тех же режимах, но более окисленного свинца (содержание свинца в порошке 83,7%) показали, что в этом случае образования свинцового очагового покрытия на контртеле не происходит, при этом коэффициент трения стабилен и равен 0,21-0,23 в течение 20 часов испытаний. На поверхности контртела образуется тонкая пленка переноса. Использование свежеприготовленного порошкового свинца марки ПСА (содержание свинца в пределах 90-95%) в композициях с ПТФЭ, спеченных в воздушной атмосфере приводит к образованию свинцового покрытия на контртеле, тогда как при введении того же свинца со степенью окисления менее 85% данный процесс не наблюдается, то есть увеличение степени окисления промышленного свинцового порошка приводит к увеличению износостойких свойств композита. Этим также объясняется то, что в восстановительной атмосфере происходит восстановление оксидной пленки покрывающей поверхность свинца, что способствует более быстрому образованию свинцового покрытия на поверхности стального контртела при трении.

Таким образом, следует вывод о том, что процесс переноса свинца на поверхность контртела находится в прямой зависимости

от размеров свинцовых порошков и толщины оксидной пленки.

Для дальнейших длительных исследований, выбраны наиболее износостойкие композиции наполненные:

- диоксидом свинца в пределах 40-50 мас. %, при спекании на воздухе;
- комплексным свинцовым наполнителем, в пределах 40-50 мас.%, при спекании в среде диссоциированного аммиака;
- свинцовым порошком (содержание Pb 85%), в пределах 50-60 мас.%, при спекании на воздухе, и композиции, как с меньшей, так и большей степенью наполнения.

Длительные испытания на износостойкость показали, что интенсивность изнашивания при длительных испытаниях для всех исследуемых композиций уменьшилась по сравнению с кратковременными (рисунок 8).

Из представленных диаграмм (рисунок 8) видно, что некоторые фторопластовые композиции обладают более высокими износостойкими свойствами (более чем в 3 раза) по сравнению с коммерческим материалом Ф4К20. Такое существенное увеличение эксплуатационных характеристик нельзя объяснить только аморфизацией ПТФЭ с образованием слоистой структуры матрицы или заживлением трещин на пленке переноса мягким металлом. Очевидно, определенный вклад должны вносить структурно-фазовые процессы, происходящие в процессе трения в пленке переноса между полимерной матрицей и наполнителем.

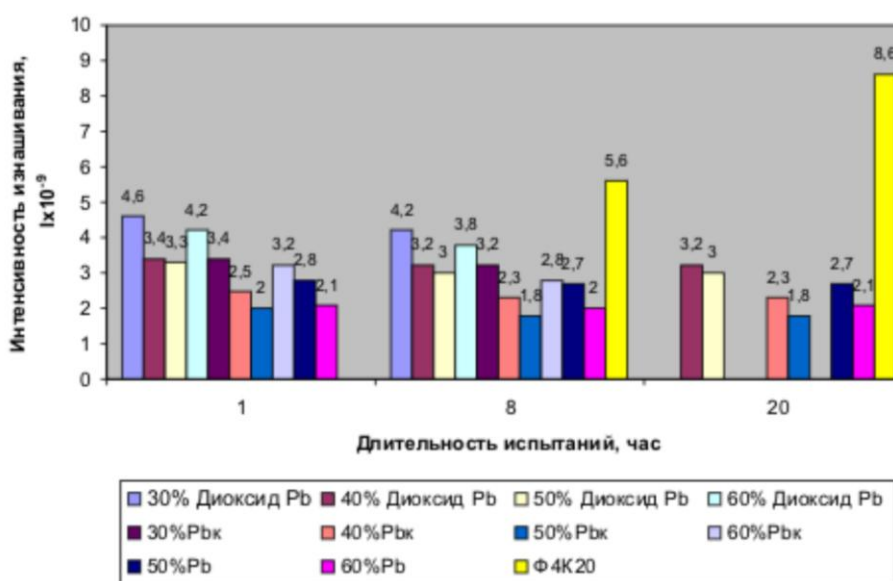


Рисунок 8 - Износостойкость фторопластовых композиций со свинецсодержащими наполнителями от длительности испытаний

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Рентгенофазовый анализ пленок переноса наиболее износостойких композиций показал, что в процессе трения данных композиций в зоне контакта формируется вторичная структура — фторид свинца с флюоритовой структурой. На рисунке 9 представлена дифрактограмма пленки переноса на которой видны рефлексы фторида свинца (отмечены звездочкой) и рефлексы, характерные для материала контртела.

НАЛИЧИЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ФТОРИДА СВИНЦА ПЛОСКОСТЕЙ СКОЛЬЖЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНО СУЩЕСТВЕННО ВЛИЯЕТ В УЛУЧШЕНИЕ СМАЗОЧНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ЗОНЕ ТРЕНИЯ, ПОЭТОМУ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ЗНАЧИТЕЛЬНО ПОВЫШАЮТСЯ.

Фторопластовые изделия с полимер-полимерными покрытиями могут быть широко применимы в качестве уплотнительных манжет, для которых основной причиной выхода из строя при высоких температурах и давлениях является затекание полимера в зазоры и поэтому с целью получения объективных сравнительных данных было изготовлено специальное устройство с зазорами 0,15 и 0,25 мм (рисунок 10).

В качестве исследуемых деталей использовались те же образцы, что и при испытании на износ. Образец 5 высотой 20 мм, с покрытием на внутренней поверхности, устанавливался между двумя съемными втулками 3 на штоке 2 в цилиндр 1, к нему прикладывалось внешнее давление, и производился нагрев до температуры $373 \pm 10 \text{ K}$ с выдержкой 8 часов. Выбор данной температуры обусловлен тем, что текучесть с повышением температуры резко возрастает, и необходимостью получения достаточной деформации в образце (величина затекания в мм.) за более короткий период времени.

На основе полученных данных следует, что деформация (размер пленки затекания) полимер-полимерных покрытий на изделиях из ПТФЭ на порядок меньше чем у втулок из исходного полимера и не зависит от размеров зазора. Отсюда следует, что полимер-полимерные покрытия, получаемые на рабочей поверхности изделий из ПТФЭ, по сравнению с исходным фторопластом обладают меньшей текучестью поверхностного слоя в зазор, что говорит о большей твердости покрытий.

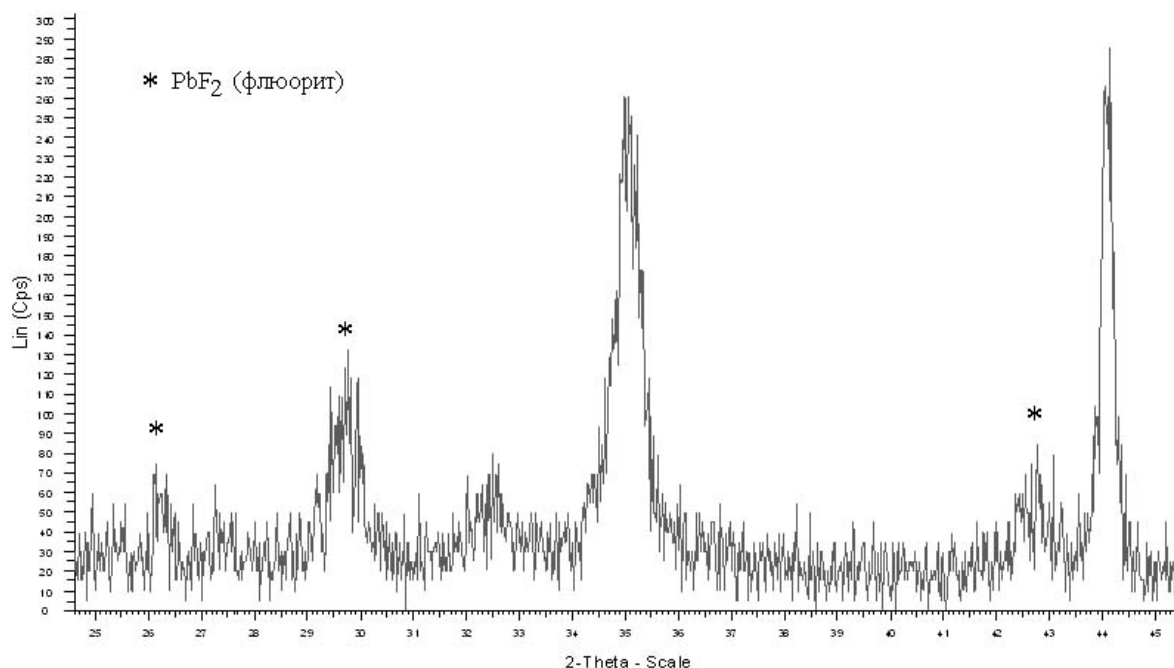


Рисунок 9 - Дифрактограмма пленки переноса, образованной на стальном контртеле после фрикционного взаимодействия в течение 8 ч в паре с фторопластовой композицией, содержащей 50 мас.% PbO_2

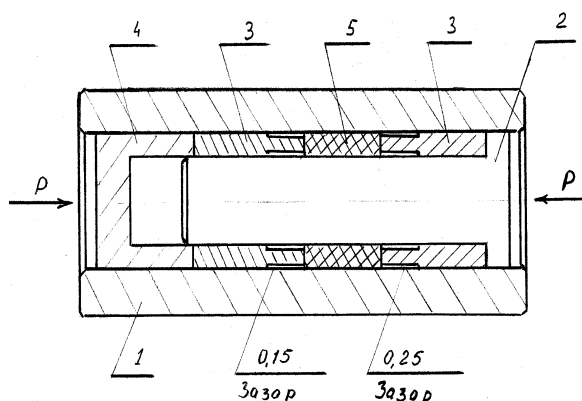


Рисунок 10 - Установка для определения текучести полимер-полимерного покрытия на фторопластовом изделии:
1-цилиндр, 2-шток, 3-съемные втулки с зазором, 4-стакан, 5-полимерная деталь



Рисунок 11 - Фторопластовая заготовка с нанесенным по внутренней поверхности полимер-полимерным покрытием с ПБИ

На рисунке 11 представлена фторопластовая заготовка с нанесенным полимер-полимерным покрытием, из которой были изготовлены V-образные манжеты для амортизаторов гидроподвески автомобиля Белаз, грузоподъемностью в 10 тонн и проведены натурные испытания.

Испытания показали, что при использовании данных манжет межремонтный срок обслуживания подвесок увеличился более чем в 2 раза.

Разработанный способ получения полимер-полимерных покрытий на фторопластовых уплотнительных элементах является основой нового направления в создании антифрикционных материалов, работоспособных при высоких температурах и давлениях в герметизирующих устройствах транспортной техники с повышенным ресурсом работы. От-

132

личительной особенностью модифицирования рабочей поверхности ПТФЭ термостойкими полимерами является отсутствие какого-либо абразивного действия по отношению к сопряженной металлической поверхности обратной пары трения, что позволяет возможность их использовать для работы в паре с мягкими металлами.

Модификация поверхности трения Ф-4 путем введения полимерных компонентов не только упрощает технологию переработки полигетероариленов, но и расширяет сферу их применения в качестве термостойких антифрикционных материалов. При этом сохраняются эластичные свойства полимерной основы, а целенаправленное изменение в нужном направлении физико-механических свойств покрытий на изделиях из политетрафторэтилена обеспечивается за счет модифицирующих термостойких полимерных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин Ю.Ф., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты, Химия, Ленинград, 1978.- 232с.
2. Черский И.Н. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. – Якутск: 1975. – 109с.
3. Белый В.А., Пинчук Л.С. Введение в материаловедение герметизирующих систем. – Минск: Наука и техника, 1980. – 304с.
4. Черский И.Н., Попов С.Н., Гольштрах И.З. Проектирование и расчет морозостойких подвижных уплотнений – Новосибирск: Наука, 1992. – 123с.
5. Пинчук Л.С. Герметология. – Минск: Наука и техника, 1992. – 216 с.
6. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003.-224с.
7. Хахинов В.В., Мазуревская Ж.П., Могнонов Д.М., Ильина О.В. Термостойкость полиамидобензимидазолов//Ж. Приклад. химия.-2001.-т.74.-вып.4.-С. 649-652.
8. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров.- Киев: Наукова думка, 1984.-300с.
9. George A.S. Comment on "Polybenzimidazoles, new thermally stable polemer" by Herward Vogel and C.S. Marvel, J. Polym/Sci., L, (1961)// J. Polym. Sci.-1996.-v.A34.-№7.-P.1123-1124.
10. Гузев В.В., Сидоренко Т.Н., Иванова Л.Р., Древаль А.Н., Стрельникова В.А., Платоненко В.Т. Полимерные композиционные материалы, применяемые в насосном оборудовании химических производств // Пластические массы.-1992.-№6.-С. 62-64.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРОПЛАСТОВЫХ
УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАНЖЕТ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НА РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЯХ
ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

11. Гузеев В.В., Иванова Л.Р., Хоробрая Е.Г. Разработка новых полимерных и керамических материалов для узлов трения нефтяных центробежных насосов// Химическая промышленность, 2001, №5.-С. 50-56.
12. Сидоренко А.А., Сидоренко Т.Н., Гузеев В.В. и др. Влияние нефтяных высокомолекулярных соединений на свойства политетрафторэтиленовых композиционных материалов// Известия СО РАН, Сибирский хим. журнал, 1992, вып. 3. С. 84-87.
13. Коршак В.В., Цейтлин Г.М., Кулагин В.Н. Полибензимидазолы//Пласт. массы. – 1970. - №12. - С. 35-42.
14. Способ получения полиамидобензимидазолов: А.С. 358338 СССР/А.А. Изынеев, В.В. Коршак, И.С. Новак – Оpubл. в Бюл. – 1972. - № 34.
15. Коршак В.В., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М. Полибензимидазолонафтоилбензимидазолы//Докл. АН СССР. - 1971. - Т.198. - № 4. - С. 841-843.
16. Русанов А.Л. Лестничные полигетероарилены – успехи и проблемы//Успехи химии. – 1979. - Т.48. - №1. - С. 115-147.
17. Баттерд Г., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров. - Л.: Химия, 1970. - 215с.
18. Могнонов Д.М., Хахинов В.В. Полигетероарилены на основе ангидридов трикарбоновых кислот//Ж. приклад. химии. - 1998. – Т.71. - Вып.4. – С. 641-645.
19. Черский И.Н. Особенности применения фторопласта-4 в подвижных уплотнительных узлах систем обеспечения самолетов. // Авиационная промышленность. – 1972. - №2. – С. 9-13.
20. Патент РФ 2278785 Способ изготовления заготовок с требуемыми размерами из порошкообразного ПТФЭ / Рогов В.Е., Корнопольцев В.Н., Корнопольцев Н.В. Могнонов Д.М.// Открытия. Изобретения.-2006. №18.

Рогов В.Е.,
*Байкальский институт природопользования
СО РАН, Улан-Удэ,*
Гурьев А.М.
АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Барнаул