

## ЛЕКЦИЯ-23

### ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время все шире используются высокопрочные композиционные материалы благодаря высокой прочности и жесткости полимерных материалов. При этом широко применяемые полиолефины имеют плохую адгезию с поверхностью волокнистого наполнителя. Это обусловлено трудностью совмещения гидрофильной поверхности наполнителя с неполярной или слабополярной полимерной матрицей. Как правило, адгезионные характеристики являются одними из важнейших показателей для получения высокопрочных композиционных материалов.

Таким образом, актуальной задачей полимерной технологии являются улучшение уровня адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз «полимер - волокно» и определение способов ее регулирования.

Проблема целенаправленного повышения износостойкости и понижения коэффициента трения ПКМ в паре трения со сталью остается на сегодняшний день актуальной задачей в полимерной трибологии. Одним из основных перспективных способов создания триботехнических материалов является армирование полимерных материалов волокнистыми наполнителями. ПКМ с содержанием углеродных, борных, базальтовых, металлических волокон обладают высокой работоспособностью в узлах трения без смазки благодаря прочности, жесткости и химической стойкости волокон. При этом использование полимерных композиционных материалов обеспечивает надежность и долговечность узлов, удешевление эксплуатации и ремонта транспортных средств.

Сверхвысокопрочный полиэтилен (СВМПЭ) обладает низким коэффициентом трения, повышенной прочностью, химической стойкостью и стойкостью к растрескиванию, что предполагает его использование в качестве матрицы для изготовления высокопрочных технических изделий.

ПКМ на основе СВМПЭ и волокнистых наполнителей представляет собой сложную систему, в которой волокна принимают на себя основные напряжения при воздействии внешних механических нагрузок, обеспечивая при этом прочность и жесткость композиции вдоль ориентации волокон. Прочность таких материалов существенно зависит от адгезии между компонентами. Предположим, что внешняя сила приложена вдоль волокна, при растяжении вместе с матрицей будет деформироваться и волокно. Вследствие разности значений модулей упругости твердых частиц

наполнителя и полимера деформация ПКМ идет неравномерно, в результате чего возникают области перенапряжения вблизи концевых участков волокон. При этом происходит передача нагрузки от матрицы к волокну и фиксируется упрочнение системы, такой эффект называется «армированием».

Базальтовая волокна(БВ) обладают такими же положительными свойствами, как и стеклянные, но отличаются еще и рядом преимуществ. Например, высокой термостойкостью от -260 до +700 °С, стойкостью к агрессивным средам и хорошими электроизоляционными свойствами. Базальтовые волокна не токсичны, не вступают в реакцию с водой и с воздухом, не взрывоопасны. При взаимодействии с другими химическими реагентами не выделяют вещества, вредные для здоровья человека и окружающей среды .

Перед изготовлением волокнистых ПКМ для улучшения прочности сцепления на межфазной границе «волокно-полимер» и ее стабильности при эксплуатации волокна, как правило, предварительно модифицируют механической и химической

Воздействие базальтовых волокон на полимерную матрицу СВМПЭ направлено на улучшение физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ, что связано с возможностью волокон армировать связующее, ограничивая подвижность молекулярных цепей или их сегментов, проявлять когезионные и адгезионные взаимодействия.

Анализ результатов физико-механических исследований показал, что наиболее жесткие материалы получаются при обработке базальтового волокна раствором ЦТАБ с мочевиной, но при этом наблюдается ухудшение эластичности ПКМ, что, возможно, связано с усилением межфазного сцепления между компонентами ПКМ.

Наиболее оптимальный вариант по критериям физико-механических характеристик наблюдается при использовании механоактивированного базальтового волокна: эластичность материала остается на уровне исходного СВМПЭ, а прочность композита повышается на 3942 %. На основании оптических исследований активированных БВ установлено, что размеры измельченных волокон варьируются от 1 до 10 мкм, в результате чего активированные БВ действуют как дисперсный наполнитель, повышая прочность композита. Не измельченные волокна проявляют армирующее действие на полимерную матрицу, в связи с чем эластичность композита остается на уровне ненаполненного СВМПЭ.

По триботехническим свойствам и поведению материала во время процесса трения ПКМ, содержащий 10 % БВ, модифицированного раствором силана, показал лучшие результаты: скорость линейного изнашивания

уменьшается в 20 раз относительно ненаполненного СВМПЭ, хотя коэффициент трения незначительно повышается. При 5%-м содержании активированного БВ скорость линейного изнашивания уменьшается в 4,6 раза и коэффициент трения остается на уровне исходного СВМПЭ. Улучшение износостойкости у таких волокнистых композиционных материалов можно объяснить факторами, найденными в работе , а именно уменьшением площади контакта с металлической поверхностью контртела и проявлением ориентационных эффектов, с расположением поверхностных слоев композита по направлению скольжения.

Основным фактором изменения физико-механических и триботехнических параметров ПКМ является модифицирование структуры полимерной матрицы. Структурная организация полимера меняется при введении различных наполнителей, характер изменения зависит от формы, размера, состава и состояния поверхности вводимых частиц.

Для установления влияния базальтового волокна на процессы структурообразования СВМПЭ исследовали структуру ПКМ методом электронной микроскопии. На микрофотографиях показано, что при механоактивации базальтовое волокно измельчается до  $\sim 0,40$  мкм, а у неактивированного волокна диаметр достигает до 16,4 мкм, длина до 200 мкм. Также зафиксировано, что в результате активации измельченные волокна равномерно распределяются в полимерной матрице, что способствует более плотному заполнению ими объема полимера.

Для уточнения состава используемого наполнителя был проведен элементный анализ волокон и минерала базальта. Состав базальтовых волокон соответствует элементному составу минерала базальт, но отличается процентным содержанием некоторых элементов (C, O, Al, Si, K, Fe). Увеличение содержания углерода в базальтовых волокнах можно объяснить тем, что при производстве поверхности волокон их обрабатывают замасливателем на основе эпоксидных смол. Выявлено, что одна часть оксида железа (II) взаимодействует с платинородиевым сплавом, из которого изготавливают стенки фильеры, а другая - окисляется при плавлении минерала. На основании этой теории можно объяснить уменьшение содержания железа в базальтовом волокне. Кроме того, оксиды щелочных металлов слабо закреплены в структуре базальта, поэтому легко удаляются при производстве.

Механоактивация приводит к существенному измельчению волокон. Такие короткие волокна проявляют характер дисперсного наполнителя при кристаллизации, являясь центрами кристаллизации СВМПЭ, способствуют формированию мелкоферолитной структуры. При сравнении

надмолекулярной структуры ПКМ, полученных разными методами модификации поверхности БВ, установлено, что обработка раствором ПАВ способствует формированию фибриллярной структуры. Увеличение показателя модуля упругости при растяжении ПКМ, модифицированного ПАВ, объясняется увеличением

Увеличение продолжительности совместной механоактивации СВМПЭ и БВ ведет к уменьшению размеров сферолита. Таким образом, результаты исследований с использованием электронной микроскопии согласуются с физико-механическими исследованиями ПКМ.

Для оценки влияния способа модификации на адгезионное взаимодействие СВМПЭ и БВ исследованы места разрыва ПКМ на границе раздела фаз. При использовании механической обработки на волокнах образуются микротрещины, полимерная матрица, заполняя эти трещины, связывается при помощи «нитей», сформированных из макромолекул. При химической модификации СВМПЭ «прилипает» к наполнителю, т. е. смачивает поверхность БВ.

Для объяснения повышения триботехнических характеристик ПКМ, а также для изучения механизма изнашивания были проведены структурные исследования поверхностей трения материалов.

Полимерная матрица слабо связана с волокном, при трении идет отслаивание волокон вместе с примыкающим полимером, приводя к резкому снижению износостойкости композита. В случае СВМПЭ с модифицированным волокном процесс трения протекает на поверхности волокон, локализованных по пути трения, в результате усиления адгезионного взаимодействия между БВ и полимером практически не зарегистрировано частиц износа.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что химическая модификация поверхности волокон растворами ЦТАБ с мочевиной и сила-ном способствует увеличению адгезионного сцепления на межфазной поверхности между компонентами ПКМ.

С помощью рентгеноспектрального анализа композитов в объеме и поверхности трения выявлены изменения химического состава исследуемых образцов после трибологических испытаний. Анализ результатов выявил наличие у ПКМ до трения таких элементов, как С, О, Mg, Al, Ca и Fe, которые входят в состав СВМПЭ и базальтового волокна. После трения количество элементов увеличивается, появляются № и Сг, также процентное содержание Fe возрастает. Наличие данных элементов свидетельствует об участии контртела в процессах трения и изнашивания. Предполагается, что

БВ участвуют в процессах изнашивания поверхности стального контртела, при этом частицы стали из-за микроскопических локальных нагревов при трении окисляются кислородом воздуха. Этим объясняется повышение содержания кислорода после трибологических испытаний, кроме того, параллельно с этим идут процессы окисления СВМПЭ. У ПКМ с активированным БВ, а также у композитов, полученных методом совместной активации, после трения наблюдается снижение элементного содержания кислорода.

На основании анализа ИК-спектров получена информация о трибохимических процессах, протекающих на поверхности ПКМ, а также зависимость изменения эксплуатационных характеристик композитов в зависимости от модификации полимерной связующей.

Известно, что ПТФЭ обладает уникальными антифрикционными свойствами, имеет самый низкий среди известных полимеров коэффициент трения без смазочных материалов. В то же время, чистый ПТФЭ имеет низкую износостойкость, что существенно ограничивает область его применения в узлах трения машин.

Для уплотняющих элементов ГУ приводных валов и осей ходовой части транспортных машин, штоков и поршней гидроцилиндров нужны материалы, обладающие высокой прочностью и износостойкостью при относительно малой жесткости. Получение таких материалов возможно методом структурной модификации ПТФЭ введением в полимерную матрицу наполнителей-модификаторов различного типа: волокнистых, дисперсных, ультрадисперсных, наноразмерных. Результаты комплексных исследований модифицированного ПТФЭ позволили установить основные закономерности влияния отдельных (измельченное углеродное волокно, ультрадисперсный скрытокристаллический графит) и комплексных наполнителей на надмолекулярную структуру и свойства ПКМ [1,2]. Дальнейшее повышение износостойкости ПКМ возможно путем использования ультрадисперсных высокотвердых порошков, например карбидов, нитридов или наноразмерных углеродных модификаторов. Целью работы является разработка и исследование ПКМ на основе ПТФЭ с полидисперсными модификаторами различной природы.

Таблица - Скорость изнашивания композитов U, мг/ч

Композит на основе ПТФЭ	TiC, %						Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , %				
	0	1	2	3	5	8	1	2	3	5	8
Скорость изнашивания	78,833	1,333	1,417	1,589	1,444	1,567	1,444	1,556	1,611	1,444	2,511

Анализ экспериментальных данных показывает, что уже при концентрации 1 мас.% карбида титана скорость изнашивания уменьшается почти в 55 раз, а при введении 1 мас.% нитрида кремния — почти в 60 раз по сравнению с чистым ПТФЭ. В случае же с карбидом титана наблюдается почти неизменная величина скорости изнашивания в интервале концентраций 1–5 мас.%, при концентрациях более 5 мас.% скорость изнашивания значительно увеличивается. Подобные результаты были получены при наполнении ПТФЭ другими ультрадисперсными модификаторами.

Результаты исследования триботехнических свойств ПКМ с комплексным наполнителем (8% СКГ + НУМ) приведены на рисунке 1 в виде графика концентрационных зависимостей.

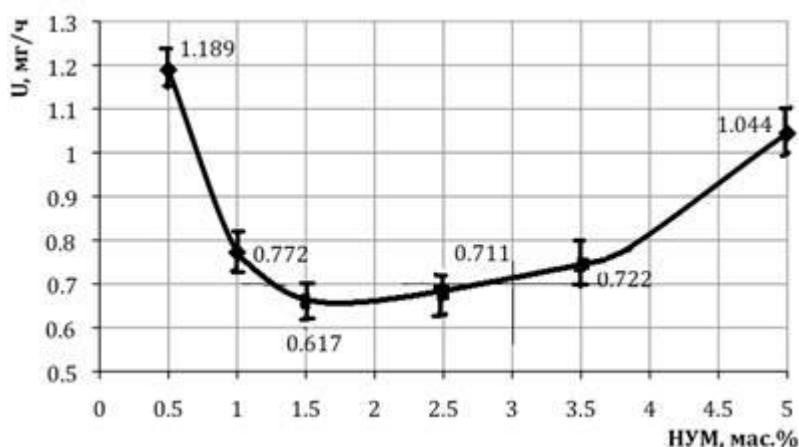


Рисунок - Зависимость скорости изнашивания  $U$  от концентрации НУМ

Из графиков видно, что с увеличением концентрации наномодификатора от 0,5 до 1,5 мас.% скорость изнашивания уменьшается в 3 раза, а при дальнейшем увеличении концентрации модификатора возрастает на 70%. При концентрации наномодификатора 1,5 мас.% наблюдаются минимальные значения скорости изнашивания. Это может быть связано с особым структурно-фазовым составом ПКМ и морфологией структуры модифицированной полимерной матрицы.

Сравнение результатов испытаний ПКМ с одним из дисперсных модификаторов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{TiC}$  и ПКМ с комплексным модификатором (СКГ+НУМ) показывает, что применение комплексного модификатора вызывает снижение скорости изнашивания почти в 2 раза.

Исследование поверхности контртела показывает, что в процессе приработки на ней образуется тонкая пленка фрикционного переноса, и

дальнейшее трение происходит между поверхностями образца и пленки. В результате деструкции полимера пленки переноса образуются мелкие частицы, удаляющиеся из зоны контакта. Образование пленки фрикционного переноса значительно снижает скорость изнашивания образцов.

В поверхностном слое композита на основе ПТФЭ при определенном уровне внешнего энергетического воздействия независимо от вида воздействия протекают следующие физико-химические процессы [4]:

- деформирование поверхностного слоя композита и повышение температуры в зоне трения выше температуры плавления кристаллической фазы ПТФЭ;

- эндотермические фазовые переходы аморфизации ПТФЭ, образование жидкокристаллической слоистой структуры типа термотропных жидкокристаллических структур;

- трибохимические реакции: деструкция полимера, выделение свободного фтора или фторсодержащих радикалов.