

УДК 539.4:621.891

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОНДИЦИОННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В УЗЛАХ ТРЕНИЯ

О. Р. ЮРКЕВИЧ^{а+}, Н. В. ГРУДИНА^б, Е. В. ИНОЗЕМЦЕВА^а

Изучены физико-механические и триботехнические свойства некондиционного полиэтилентерефталата и композиционных составов на его основе. Показано, что покрытия, полученные из порошка некондиционного полиэтилентерефталата, не уступают по свойствам покрытиям, полученным из порошков ряда марочного ассортимента этого полимера. Модифицирование полиэтилентерефталата добавками органической и неорганической природы позволяет получать композиционные материалы антифрикционного назначения. Покрытия из композитов на основе некондиционного полиэтилентерефталата по триботехническим свойствам не уступают аналогичным покрытиям на основе полиамида 6, а по ряду характеристик, в частности, влагопоглощению и стабильности адгезионных соединений с металлами превосходят их.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, порошковое покрытие, модифицирование, композиционный состав, физико-механические свойства, триботехнические свойства.

Введение. В процессе производства различных марок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) на ОАО “Могилевхимволокно” образуется некондиционный (НКД) полимер, характеризующийся переходным значением молекулярной массы и повышенным содержанием отбеливающих добавок. В настоящее время ПЭТФ-НКД идет на вторичную переработку для термического разложения до исходных продуктов синтеза, что связано с большими энергозатратами. Предприятие заинтересовано в техническом использовании такого полимера. Одним из направлений возможного применения некондиционного ПЭТФ являются различного типа покрытия, получаемые методами порошковой технологии. Высокая теплостойкость полимера позволяет использовать его, прежде всего, в качестве основы для получения триботехнических материалов и покрытий.

Покрытия на основе дисперсных полимеров, прежде всего, полиамидов, благодаря технологичности и хорошим антифрикционным характеристикам широко используют в узлах трения различной техники, в том числе эксплуатирующихся без смазочного материала [1–3]. В Республике Беларусь налажен промышленный выпуск поликапроамида (полиамид-6). Это обстоятельство сделало особенно привлекательным создание на его основе составов антифрикционного назначения и технологий формирования покрытий, пригодных для использования в промышленности для узлов трения различного оборудования, в том числе, для их ремонта и восстановления [4–6].

Одним из недостатков покрытий на основе полиамидов является низкая прочность адгезионной связи с металлическими подложками, особенно при эксплуатации во влажных средах. В ряде случаев именно эта характеристика определяет долговечность узла трения. Введение в рецептуру полиамидных покрытий наполнителей, улучшающих их антифрикционные характеристики, в частности, дисульфида молибдена, графита, полиэтилена и др. еще в большей степени снижает адгезионную прочность покрытия, что может привести к преждевременному выходу из строя узла трения.

а Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси. Беларусь, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а.

б Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого. Беларусь, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48.

+ Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: otdefmpri@mail.ru.

Радикальным способом устранения этого недостатка является создание на поверхности подложек промежуточных адгезионно-активных слоев, обеспечивающих длительную стабильность адгезионной прочности покрытий [7, 8]. Такие промежуточные слои разрабатываются, как правило, применительно к конкретному типу используемых полиамидов и подложек. Применяемые для получения этих слоев вещества в ряде случаев являются дефицитными и токсичными, что усложняет технологию формирования антифрикционных покрытий.

Серьезным недостатком покрытий на основе полиамида-6 является поглощение влаги, достигающее 14% для исходного полимера. Влага нарушает размерную стабильность узла трения и приводит к потере адгезионной связи материала покрытия с подложкой.

ПЭТФ обладает прочностными свойствами на уровне полиамидов, превосходит их по термостойкости и не поглощает влагу, что позволяет считать его перспективным для получения материалов триботехнического назначения.

Цель работы — изучить возможность использования некондиционного ПЭТФ и композиций на его основе для получения покрытий триботехнического назначения.

Материалы и методика исследования. Исследования проводили на некондиционном ПЭТФ (ПЭТФ-НКД, партия № 73), имевшем следующие характеристики: температура плавления 260 °С, вязкость характеристическая 0,651 дл/г. Для сравнительных оценок использовали ПЭТФ марки Д (ТУ 6-13-1-93) и марки F (ТУ РБ 002.04079.0099-97). В качестве компонентов композиционных составов применяли: полиамид-6 (ПА-6) марки 210/310 (ТУ 6-05-988-78); полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 20906-040 (ГОСТ 16338—85); низкоплавкую полиэфирную смолу (ПЭТ) с температурой плавления 116,5 °С; коллоидно-графитовый препарат С-1 (ОСТ 6-08-931-75); технический углерод (сажу) марки ДГ-100; стабилизатор неозон А (N-фенил- α -нафтиламин, ТУ 6-14-202-74).

ПЭТФ, ПА-6 и ПЭТ в исходном состоянии представляли собой продукты в виде гранул. Полимеры в дисперсном виде получали путем охлаждения гранул в жидком азоте с последующим механическим измельчением на мельнице молотковой типа ММ-8. Для исследований использовали полидисперсные порошки с размером частиц менее 315 мкм. Композиционные составы приготавливали сухим смешением дозированных по массе порошковых компонентов в шаровой мельнице типа МЛ-1м.

Термические эффекты совмещения компонентов композиций в процессах получения покрытий оценивали методами ДТА и ТГ на дериватографе ОД-102.

Образцы для испытаний представляли собой покрытия толщиной 0,40—0,45 мм, полученные методом спекания контролируемого трафаретом слоя порошкового материала на поверхности фольги алюминиевой 0,05×100 мм марки А5 (ГОСТ 618—73) и ленты стальной 0,05×90 мм марки ст.08КП (ГОСТ 503—81) [9, 10]. Режимы спекания (температура 280 °С, время 5 мин) устанавливали в предварительных экспериментах по критерию максимальной прочности формируемых пленок.

Прочность адгезионной связи получаемых покрытий с твердой поверхностью определяли методом отслаивания металлических подложек от полимерного слоя под углом 180°. Прочность пленок при растяжении σ_p и деформацию при разрыве ϵ_p определяли по ГОСТ 11262—80 на образцах в виде лопаток с размером рабочей части 12×2 мм, вырубленных из полимерных пленок после отслаивания металлических подложек. Испытания проводили на разрывной машине ZP-40 при скорости деформирования 50 мм/мин.

Триботехнические свойства образцов оценивали по схеме вал — частичный вкладыш на машине трения СМЦ-2 при скорости скольжения 0,5 м/с без смазочного материала и со смазыванием. В качестве вала использовали ролик диаметром 40 мм, выполненный из стали 45 и закаленный до HRC 45—50. Рабочую поверхность ролика полировали до шероховатости $R_a = 0,38$ мкм. Частичный вкладыш представлял собой металлический сектор, имеющий внутренний радиус 20,5 мм, на поверхность которого наклеивали полоску покрытия размером 10×20 мм. Приклеивание проводили эпоксидным клеем, прижимая покрытие к сектору роликом диаметром 40 мм. Такой прием позволил получить площадь трущегося контакта 2 см² при минимальном времени приработки.

В качестве смазочных сред использовали индустриальное масло марки И-40 (ГОСТ 20799—88) и консистентную смазку Литол-24 (ГОСТ 21150—87).

Испытания проводили следующим образом. После обезжиривания поверхностей ролика и покрытия сектор нагружали минимальной нагрузкой 98 Н и выполняли приработку пары без внешнего подвода смазочного материала до стабилизации момента трения и температуры, которую измеряли термопарой на границе клеевого слоя. Время приработки не превышало 30 мин. После приработки визуально контролировали площадь контакта. При наличии участков покрытия, не принимавших участия в трении, образец отбраковывался.

Поверхность ролика и покрытия повторно обезжиривали и нагружали первоначальной нагрузкой 98 Н. По истечении 15 мин, зарегистрировав момент трения и температуру, нагрузку увеличивали на 98 Н. Испытания прекращали при нагрузке, вызывающей разрушение образца. Нагрузочную способность материала покрытий оценивали по величине максимальной нагрузки, отнесенной к площади контакта, при которой не наблюдалось заметного деформирования полимерного слоя.

Аналогично проводили испытания при трении со смазочными материалами. Смазку осуществляли польстером, погруженным в ванну со смазкой и контактирующим с поверхностью ролика.

Износ материала покрытия определяли по потере массы сектором (аналитические весы ВЛА-200) выборочно для ряда композиций при трении без смазочного материала. Путь трения при оценке скорости изнашивания составлял 10 км.

При обработке результатов испытаний рассчитывали коэффициент трения по формуле: $f = M_{тр}/Nr$, где $M_{тр}$ — момент трения, Н·м; N — нагрузка на сектор, Н; r — радиус ролика (0,02 м).

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты сравнительных испытаний физико-механических свойств образцов покрытий, полученных из порошков ПЭТФ различных марок и типов, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства покрытий, сформированных из порошков ПЭТФ

Марка и тип ПЭТФ	Прочность и деформация пленок при разрыве		Прочность адгезионных соединений, Н/м	
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	со сталью	с алюминием
Марка F	44—46	12—14	440	780
Марка Д	25—27	8—10	380	620
Тип НКД	35—37	18—20	500	850

Анализ результатов показал, что покрытия, полученные из порошка ПЭТФ-НКД, не уступают по основным свойствам покрытиям, полученным из порошков марочного ассортимента ПЭТФ. Более того, прочность адгезионных соединений таких покрытий с металлическими подложками оказалась выше, чем для покрытий, полученных из порошков марок Д и F, а формируемые из них пленки являются наиболее эластичными. Прочность пленок, полученных из порошка ПЭТФ-НКД, оказалась в промежутке между значениями для пленок из порошков марок Д и F. Таким образом, по физико-механическим свойствам покрытия из порошка ПЭТФ-НКД находятся на уровне покрытий, полученных из порошков других марок ПЭТФ, а наблюдаемые различия, очевидно, связаны с тонкой структурой полимеров, в том числе в пленочном состоянии, что требует проведения дополнительного исследования.

Триботехнические свойства образцов покрытий, полученных из порошков различных ПЭТФ, оказались одного уровня: коэффициент трения без смазочного материала при начальной нагрузке 98 Н находится в пределах 0,52—0,47 и монотонно снижается при увеличении нагрузки, нагрузочная способность не превышает 2 МПа. Разрушение образцов происходит вследствие деформации и выдавливания полимера из зоны трения с увеличением температуры. При этом для покрытий, сформированных на стальной подложке, в ряде случаев наблюдалось отслаивание полимерной пленки от нее. Следует отметить, что низкие значения регистрируемых в экспериментах температур, при которых наблюдались деформации полимерного слоя, связаны с принятой схемой установки термопары, которая характеризует среднюю температуру вкладыша. Для оценки температуры рабочей поверхности покрытия в полимерный слой вставляли контрольную термопару. При

толщине покрытия 0,4 мм перепад температур в момент начала деформации полимерного слоя достигал 43 °С.

Результат модифицирования триботехнических свойств ПЭТФ путем введения в его состав других полимеров начинает проявляться при вполне конкретных концентрациях последних. В частности, покрытия из композиций ПЭТФ + ПЭНД и ПЭТФ + ПА-6 при содержании ПЭНД и ПА-6 менее 10 мас.% не отличаются по свойствам от покрытий, полученных из исходного ПЭТФ. Методом ДТА установлено, что при нагревании таких смесей регистрируются эндотермические эффекты плавления обоих компонентов, однако при охлаждении расплава наблюдается только экзотермический эффект кристаллизации ПЭТФ, второй компонент себя не проявляет. При содержании в композиции ПЭНД и ПА-6 более 10 мас.% начинает появляться второй экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией части полиамида и полиэтилена. Характерной особенностью смесей при нагревании является также значительное выделение теплоты в диапазоне температур 230–250 °С, предшествующих плавлению ПЭТФ. Эти эффекты присущи исходному ПЭТФ в порошкообразном виде и существенно усиливаются в смесевых композициях. Наличие на кривых ТГ в этой зоне некоторого увеличения массы исследуемой навески связывают с окислением полимера [11–12]. Результатом такого действия является повышенная хрупкость формируемых пленок. Подавить или существенно уменьшить тепловыделение при сплавлении композиций и улучшить деформационные свойства формируемых пленок удастся путем введения в порошок ПЭТФ 0,3–0,5 мас.% технического углерода.

Для оценки эффективности действия полимерных добавок на триботехнические свойства покрытий были приготовлены композиции на основе модифицированного сажей порошка ПЭТФ-НКД, содержащие 15 мас.% ПА-6, ПЭНД и ПЭТ. Результаты испытаний образцов покрытий при трении без внешнего подвода смазки представлены на рис. 1.

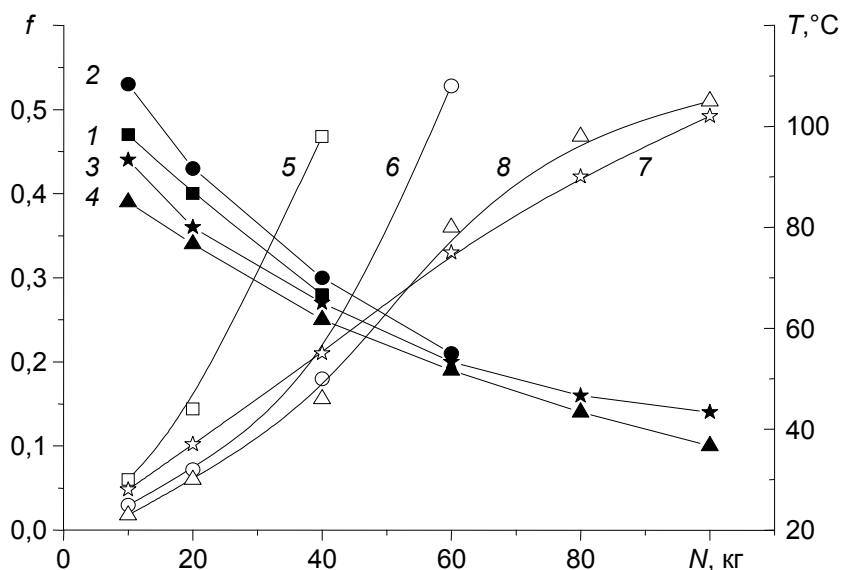


Рис. 1. Нагрузочные зависимости коэффициента трения без смазочного материала (1–4) и температуры вклада (5–8) для покрытий из ПЭТФ-НКД (1, 5) и его композиций с ПА-6 (2, 6), ПЭТ (3, 7) и ПЭНД (4, 8)

Как видно из представленных данных, модифицирование ПЭТФ сажей не сказывается на нагрузочной способности покрытий: увеличение давления более 2 МПа вызывает быстрый рост температуры вклада, что приводит к деформации и выдавливанию полимерного слоя. Введение в ПЭТФ полиамида двояко сказывается на характеристиках покрытий: с одной стороны, наблюдается некоторое увеличение коэффициента трения, но при этом уменьшается интенсивность нагрева вклада. Последнее обстоятельство, по всей вероятности, связано с изменением микрорельефа поверхности покрытия, что является следствием кристаллизации ПА-6 в объеме затвердевшей пленки ПЭТФ. Суммарным эффектом введения полиамида является увеличение термостойкости материала покрытия и рост нагрузочной способности до 3 МПа. Наиболее эффективными добавками к ПЭТФ явля-

ются ПЭНД и ПЭТ. Использование таких модификаторов приводит к уменьшению коэффициента трения композиций и придает им свойства самосмазывания при достижении в зоне трения температуры, превышающей температуру плавления легкоплавкого компонента. Нагрузочная способность покрытий, полученных из таких композиций, находится на уровне 5 МПа.

Следующим этапом на пути модифицирования триботехнических свойств ПЭТФ был поиск рационального сочетания в композиции ПА-6 и низкоплавких полимеров. Оба варианта композиций, содержащих, помимо ПА-6, ПЭНД и ПЭТ, показали примерно одинаковую работоспособность. Результаты испытаний покрытий, полученных из композиции ПЭТФ с ПА-6 и ПЭНД, представлены на рис. 2.

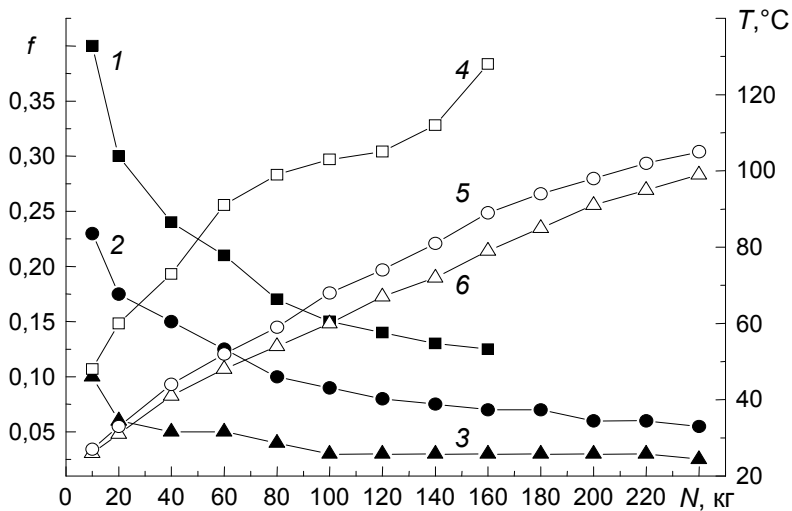


Рис. 2. Нагрузочные зависимости коэффициента трения (1–3) и температуры вклада (4–6) для покрытий, полученных из композиции ПЭТФ с ПА-6 и ПЭНД, при трении без смазочного материала (1, 4) и при смазывании Литолом 24 (2, 5) и маслом И-40 (3, 6)

Анализ полученных зависимостей показал, что композиции ПЭТФ с ПА-6 и ПЭНД позволяют получать покрытия, обладающие более высокими антифрикционными свойствами по сравнению с покрытиями, сформированными из бинарных составов. Наблюдается эффект суммарного усиления действия каждого модифицирующего компонента, что приводит к увеличению нагрузочной способности покрытий при трении без смазочного материала до 8 МПа. Следует отметить, что усиливающее действие не сказывается на коэффициенте трения, который для тройной композиции при давлении 5 МПа оказывается на 15–20% больше, чем для композиции, содержащей в качестве модификатора только ПЭНД. Особенностью тройной композиции при трении без смазочного материала является появление тонких, носящий островковый характер, пленок переноса на поверхности ролика при нагрузке более 1,18 кН, предшествующей тепловой деформации полимерного слоя. Температура плавления материала пленок, определенная на оснащем нагревательном столике микроскопе, оказалась в пределах 120–140 °С, что характерно для кристаллитов ПЭНД. Темный цвет пленок и чрезвычайная хрупкость свидетельствуют о глубоких деструкционных процессах, прошедших в полимере под действием механических и термических факторов.

Покрытия, полученные из тройных композиций, обладают хорошими антифрикционными свойствами при трении со смазочным материалом. Смазывание маслом индустриальным оказалось особенно эффективным — коэффициент трения при давлении более 3 МПа равен < 0,05. Для консистентной смазки коэффициент трения в этом диапазоне нагрузок оказывается почти в два раза выше. Наблюдаемые зависимости, очевидно, связаны с существенным различием реологических свойств используемых смазок.

С целью улучшения антифрикционных свойств композиций, содержащих ПЭНД, порошок полимера обрабатывали раствором стабилизатора (неозон А) в ацетоне. При этом оптимальное содержание неозона А в полиэтилене составляет 0,8–1,0%. В качестве дополнительного компонента композиции целесообразно использовать ПЭТ, который способствует пленкообразованию и наря-

ду с ПЭНД обеспечивает эффект самосмазывания материала при трении без смазки. В качестве стандартного антифрикционного компонента композиции использовали коллоидный графит. Результаты испытаний покрытий, полученных из новой композиции, приведены на рис. 3.

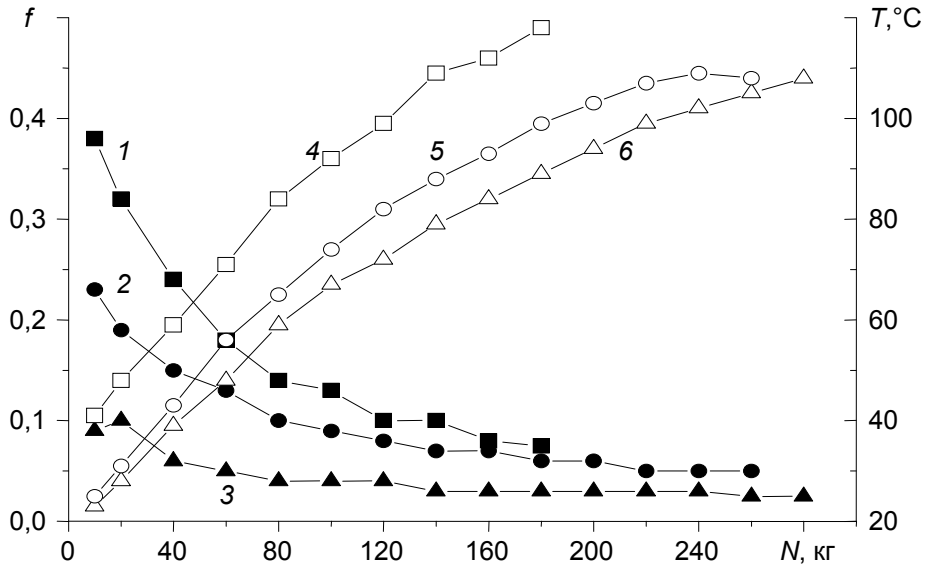


Рис. 3. Нагрузочные зависимости коэффициента трения (1–3) и температуры вкладыша (4–6) для покрытий, полученных из композиции ПЭТФ с ПА-6, ПЭНД, ПЭТ и графитом. Обозначения см. рис. 2

Для покрытий, полученных из разработанной композиции, характерно существенное уменьшение коэффициента трения без смазочного материала при давлениях выше 4 МПа. Кроме того, в диапазоне предельных давлений при испытании без смазки (0,8–0,9 МПа) коэффициент трения соизмерим с коэффициентом трения, зарегистрированным при смазывании консистентной смазкой. При трении покрытий со смазкой характер зависимостей коэффициента трения и температуры вкладыша от нагрузки аналогичен зависимостям для покрытий, полученным из предыдущей композиции. Введение в композицию дополнительных компонентов позволило увеличить нагрузочную способность покрытий до 9 МПа при трении без смазочного материала и до 14 МПа в условиях смазывания маслом индустриальным.

Результаты длительных испытаний покрытий из разработанной композиции с оценкой скорости изнашивания представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что износ материала покрытий в широком диапазоне давлений коррелирует с характером изменения коэффициента трения, однако при давлениях, близких к предельным, износ возрастает, хотя образования пленок переноса, характерного для предыдущей композиции, не происходит.

Попытка оценить скорость изнашивания покрытий при трении со смазочным материалом, в частности, при давлении 10 МПа не дала положительного результата, поскольку наблюдался эффект увеличения массы вкладыша, что может быть связано с поглощением смазки низкоплавкими компонентами композиции.

Для покрытий, сформированных из разработанного состава на алюминиевой подложке, выполнена оценка устойчивости адгезии при кипячении в воде, что имитирует условия длительной эксплуатации во влажных средах. Результаты показали, что кипячение покрытий в течение 2 ч приводит к влагопоглощению пленкой 0,8% и снижению адгезионной прочности на 50%, но отслаивания покрытий от подложки не наблюдалось. Покрытия аналогичной толщины, полученные из ПА-6, отслаиваются от подложки после часа кипячения в воде, поглотив при этом 6% влаги.

Таблица 2. Коэффициент трения, температура вкладыша и скорость изнашивания покрытия на основе ПЭТФ-НКД в зависимости от давления при трении без смазочного материала

Характеристика	Давление, МПа			
	2	4	6	8
Коэффициент трения f	0,24	0,14	0,11	0,08
Температура T , °C	58	85	98	112
Скорость изнашивания $I_m \cdot 10^{-8}$, г/м	2,8	2,1	1,4	1,8

Заклучение. Показано, что покрытия, полученные из порошка некондиционного ПЭТФ, не уступают по свойствам покрытиям, полученным из порошков ряда марочного ассортимента ПЭТФ. Модифицирование ПЭТФ добавками органической и неорганической природы позволяет получать композиционные материалы антифрикционного назначения. Покрытия из композитов на основе некондиционного ПЭТФ по триботехническим свойствам не уступают аналогичным покрытиям на основе полиамида 6, а по ряду характеристик, в частности, влагопоглощению и стабильности адгезионных соединений с металлами превосходят их.

Обозначения

σ_p — прочность при растяжении; ϵ_p — деформация при разрыве; R_a — шероховатость поверхности; f — коэффициент трения; $M_{тр}$ — момент трения; N — нормальная нагрузка; r — радиус ролика; T — температура вкладыша; I_m — скорость изнашивания.

Литература

1. **Белый В. А., Довгяло В. А., Юркевич О. Р.** Полимерные покрытия. — Минск: Наука и техника. — 1976
2. **Белый В. А., Свириденко А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г.** Трение и износ материалов на основе полимеров. — Минск: Наука и техника. — 1976
3. **Металлополимерные материалы и изделия** / Под ред. В. А. Белого. — М.: Химия. — 1979
4. **Кутьков А. А.** Износостойкие и антифрикционные покрытия. — М.: Машиностроение. — 1976
5. **Вадас Э.** Изготовление и ремонт деталей машин с пластмассовым покрытием. — М.: Машиностроение. — 1986
6. **Миронович Л. Л., Юркевич О. Р.** Новые композиционные покрытия антифрикционного назначения на основе полиамидов // В кн. “Новые износостойкие полимерные материалы фрикционного и антифрикционного назначения, их применение в промышленности”. — Л.: ЛДНТП. — 1980
7. **Миронович Л. Л., Гартман Е. В.** Использование дисперсного модифицированного полиамида ПА-6 для восстановления деталей трибосопряжений // Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. “Полимерные композиты—2003”. — Гомель: ИММС НАН Беларуси. — 2003, 75—76
8. **Юркевич О. Р., Грудина Н. В., Копаев И. Л.** Модифицирование свойств покрытий на основе поликапроамида и его композиций полиэпоксидами // Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. “Полимерные композиты и трибология”. — Гомель: ИММС НАН Беларуси. — 2007, 199—200
9. **Способ получения полимерных покрытий на поверхности металлических изделий:** а. с. СССР № 1636478, МКИ С 23, С 08/00. Бюл. изобр. — 1991, № 11, 84—85 / Л. Л. Миронович, Е. В. Гартман
10. **Состав для антифрикционного покрытия:** пат. РБ № 4726, МКИ С 08L 77/00. Офиц. бюл. — 2002, № 6, 152—153 / О. Р. Юркевич, Л. В. Заборская, В. А. Пашинская, И. Л. Копаев
11. **Скорород А. З., Свиридова И. С., Коржик В. Н.** Влияние предварительной механической обработки в процессе получения порошка полиэтилентерефталата на структурные и механические свойства формируемых из него покрытий // Механика композиционных материалов. — 1994 (30), № 4, 455—463
12. **Миронович Л. Л., Гартман Е. В., Лин Д. Г.** Технологическая наследственность криогенно измельченного полиэтилентерефталата // Материалы, технологии, инструменты. — 2001 (6), № 2, 47—50

Поступила в редакцию 22.06.09.

Yurkevich O. R., Grudina N. V., and Inozemtseva E. V. **On the use of non-conditional poly(ethylene terephthalate) in frictional units.**

Physicomechanical and tribotechnical properties of non-conditional poly(ethylene terephthalate) (PET) and composite materials based on this matrix were studied. Coatings formed from non-conditional PET powder have been shown to be not at a disadvantage in relation to that from standard PET grades. Modifying PET by organic and inorganic additives, one can obtain antifrictional materials. Tribotechnical properties of coatings from non-conditional PET powder are comparable to those of similar PA-6 coatings, and some other properties, e.g., small moisture absorption and high stability of their adhesional joints with metals, are even better.

Keywords: polyethylene terephthalate, powdered coating, modification, composition, physical-mechanical properties, tribological properties.