

УДК 678.84:621.891

## ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА 6, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОСТРУКТУРНЫМИ МЕТАЛЛОЭПОКСИСИЛИКАТАМИ

В. М. ШАПОВАЛОВ, И. И. ЗЛОТНИКОВ<sup>+</sup>, В. В. ТИМОШЕНКО

Изучено влияние металлоэпоксисиликатов на механические и триботехнические свойства полиамида 6. Металлоэпоксисиликаты представляют собой продукт химического взаимодействия раствора силиката натрия с водорастворимым эпоксидным олигомером и солями поливалентных металлов. Рассмотрены перспективы использования модифицированных эпоксисиликатами полиамидов в триботехнике.

**Ключевые слова:** полиамид 6, коэффициент трения, интенсивность изнашивания, прочность, металлоэпоксисиликат, наноструктура.

**Введение.** Эксплуатационные характеристики современных машин и механизмов во многом определяются надежностью и долговечностью узлов трения, поэтому разработка новых материалов, работающих без смазки или в условиях ограниченной ее подачи, является актуальной проблемой триботехнического материаловедения. Создание новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), сочетающих высокие триботехнические, механические и теплофизические свойства, невозможно без применения наполнителей различной природы, многочисленную группу которых составляют силикаты. За последнее время при разработке новых ПКМ в качестве наполнителей и модификаторов были исследованы и испытаны десятки природных и синтетических силикатов. Значительно расширить функциональные свойства силикатных наполнителей можно путем их модифицирования высокомолекулярными соединениями [1, 2]. Эффективным способом синтеза новых гибридных органосиликатных наполнителей является золь-гель метод, позволяющий совмещать органические и силикатные компоненты на молекулярном уровне и варьировать свойства получаемых, в том числе и наноструктурных, наполнителей в широких пределах.

Впервые синтез органосиликатного наполнителя (эпоксисиликата железа) и его применение для улучшения свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) описаны в работе [3]. Эпоксисиликат железа получали как продукт химического взаимодействия раствора силиката натрия — натриевого жидкого стекла (ЖС), эпоксидно-диановой смолы (ЭС) марки ЭД-20 и хлорного железа. Было показано, что смола способна химически взаимодействовать с силикатом натрия с образованием сложного органоминерального продукта. Введение данного модификатора в ПТФЭ способствует значительному увеличению его прочности и износостойкости. В дальнейших исследованиях [4, 5] было подтверждено положительное влияние эпоксисиликата железа на триботехнические свойства не только полимеров, но и пластичных смазочных материалов.

В работе [6] изучено влияние эпоксисиликата железа, а также эпоксисиликатов других поливалентных металлов (хрома, никеля, кобальта) на термостойкость фенилона. Установлено, что наибольшее повышение термостойкости фенилона наблюдается при использовании эпоксисиликата железа.

---

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

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: z\_ai@tut.by.

Общим недостатком всех описанных выше эпоксисиликатов является их выраженная гетерогенность — участки органической и неорганической фаз имеют достаточно большие размеры (10—20 мкм) и четко различимую при микроскопических исследованиях границу раздела фаз. Это снижает эффективность использования эпоксисиликатов в качестве наполнителей и модификаторов полимеров. В работе [6] полученные эпоксисиликаты названы гибридными нанокомпозитами и утверждается, что в их структуре наряду с эпоксисиликатными нанокластерами типа ЭС— $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  присутствуют частицы  $\text{Na}_3\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$  размером 5—50 нм, а также металлосиликатные фрагменты  $\text{Me}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$  размером 15—25 нм. Это утверждение представляется недостаточно обоснованным, т. к. описанные эпоксисиликатные наполнители получали путем совмещения ЭС дианового типа с водным раствором силиката натрия, в котором смола не растворяется, а эмульгируется с трудом, образуя неустойчивую эмульсию. В то же время, в обзорной работе [1] приведена подробная классификация силикатполимерных материалов, согласно которой указанные эпоксисиликаты металлов относятся к микрогетерогенным композитам, а гибридные наноструктурные материалы могут быть получены только при взаимодействии совместимых водных растворов полимеров (олигомеров, мономеров) и щелочных силикатов.

**Цель работы** — разработка нового эпоксисиликатного наноструктурного модификатора, способного активно взаимодействовать с полимерной матрицей, повышая ее физико-механические и триботехнические свойства, а также разработка нового антифрикционного материала с улучшенными эксплуатационными свойствами.

**Материалы и методы исследования.** При синтезе металлоэпоксисиликатных модификаторов водорастворимый алифатический эпоксидный олигомер (ЭО) марки ДЭГ-1 вводили в ЖС в количестве 5—15 мас.%. Для ускорения растворения ЖС предварительно разбавляли водой в соотношении 1:1. Полученный бинарный органо-неорганический раствор коагулировали водным раствором солей поливалентных металлов: хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ), хлорида меди ( $\text{CuCl}_2$ ) и хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ). Использование солей одной кислоты позволяет более достоверно проследить влияние природы металла на свойства эпоксисиликата. После завершения процесса золь-гель перехода осажденный продукт промывали, сушили путем нагрева токами СВЧ и диспергировали. Тонкодисперсные металлоэпоксисиликатные модификаторы с размером частиц не более 40 мкм вводили в полиамид 6 (ПА6).

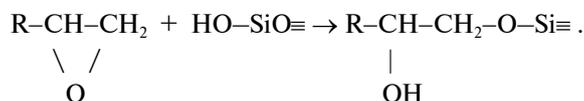
С целью снижения хрупкости материала, появляющейся вследствие структурирующего действия наполнителей на полимерную матрицу, и для усиления эффекта самосмазывания, а также для обеспечения равномерности распределения частиц наполнителя в композит вводили минеральное масло марки И-40А в количестве 0,3—0,5 мас.%. Для повышения антифрикционных свойств материала применяли синтетический коллоидный графит марки С1, который вводили в ПА6 в количестве 3—7 мас.%.

Композиционный материал получали путем механического смешения компонентов. Образцы для исследования изготавливали методом литья под давлением и экструзией. Триботехнические испытания проводили на машине трения СМТ-1 по схеме вал — частичный вкладыш. В качестве контртела использовали металлический ролик (сталь 45) диаметром 40 мм. Твердость материала контртела составляла 48—50 HRC, исходная шероховатость поверхности трения ролика  $R_a = 0,32$  мкм. Испытания проводили при скорости скольжения 0,75 м/с и давлении 1 МПа. Линейную интенсивность изнашивания определяли по формуле  $I = \Delta m / (S\rho l)$ , где  $\Delta m$  — массовый износ материала;  $\rho$  — плотность материала;  $S$  — площадь поверхности трения;  $l$  — путь трения. Исследование физико-механических характеристик проводили на испытательном комплексе INSTRON по стандартной методике. Теплостойкость по Вика измеряли по ГОСТ 15065—89, ударную вязкость (без надреза) — по ГОСТ 4647—80.

Распределение частиц наполнителя определяли на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH фирмы TESCAN (Чехия). ИК спектры получали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием фирмы Intertech Trading Corp. (США).

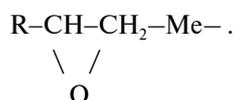
**Результаты исследований и их обсуждение.** Анализ ИК-спектров исходного ЭО и продукта его взаимодействия с ЖС показал, что между ЭО и ЖС происходит активное химическое взаимодействие. В спектре эпоксисиликата уменьшается интенсивность полос поглощения с максимумами

около 860 и 920  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания С—С связи оксиранового цикла) и увеличивает интенсивность полосы поглощения с максимумом при 1420  $\text{см}^{-1}$  (С—ОН группа раскрытой эпоксидной группы). Одновременно в спектре эпокисиликата появляется новая полоса с максимумом около 1100  $\text{см}^{-1}$ , характерная для полиорганосилоксанов. Эти изменения дают основание предполагать возможность химического взаимодействия между ЭО и ЖС по схеме:



Такой механизм взаимодействия ЭО и ЖС согласуется с ранее полученными результатами [3] и с данными независимых исследований, опубликованными в работе [7]. Полученный водный раствор эпокисиликата сохраняет стабильность в течение долгого времени.

После введения в раствор эпокисиликата солей поливалентных металлов ионы металлов оказываются имплантированными как в структуру  $\text{SiO}_2$  с образованием соответствующих металлосиликатных соединений общей формулы  $\text{MeO} \cdot n\text{SiO}_2$ , так и в макромолекулы эпоксидного олигомера с образованием металлоорганических соединений:



Последнее приводит к тому, что в ИК-спектрах эпокисиликата наблюдается появление интенсивных полос поглощения в области 1560—1640  $\text{см}^{-1}$ , характерных для металлосодержащих соединений типа солей карбоновых кислот и комплексов металлов.

Готовый наполнитель представляет собой органосиликатную наногетерогенную систему без четкой границы раздела фаз.

На рис. 1 приведена зависимость разрушающего напряжения при растяжении ПАб от типа и содержания металлоэпокисиликатного модификатора.

Как следует из приведенных данных, эпокисиликат железа способствует наибольшему увеличению прочности ПАб. При этом для ПАб, модифицированного эпокисиликатом железа, заметно значительное увеличение разрушающего напряжения при растяжении уже при малых концентрациях наполнителя. Это может быть объяснено протеканием более активного химического взаимодействия между эпокисиликатом железа и полимерной матрицей, механизм которого приводится ниже.

Для триботехнических испытаний были выбраны образцы с содержанием модификаторов 5 мас.%. Результаты испытаний приведены на рис. 2 и показывают, что модифицирование ПАб эпокисиликатом железа позволяет получать наиболее высокие триботехнические характеристики. В частности, износостойкость модифицированного ПАб возрастает примерно в 4 раза.

Введение эпокисиликата в количестве  $> 5$  мас.% приводит к повышению коэффициента трения и значительному уменьшению способности полиамида к высокоэластической деформации (наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве на 50—70%).

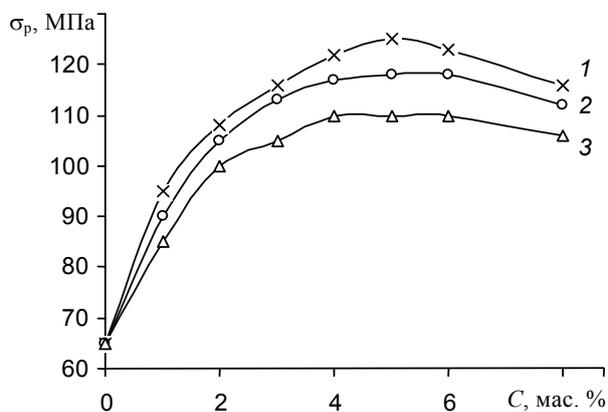


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ПАб от содержания эпокисиликата железа (1), меди (2) и алюминия (3)

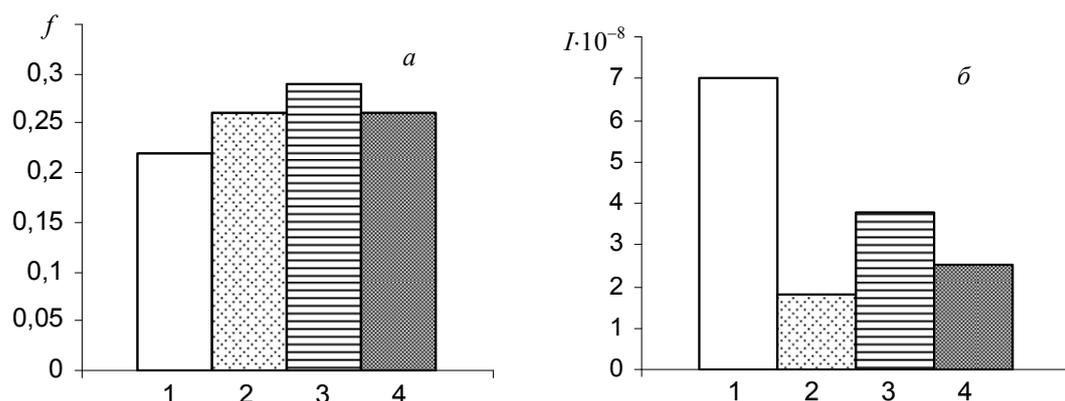


Рис. 2. Зависимости коэффициента трения (а) и интенсивности изнашивания (б) ПА6 исходного (1) и наполненного эпоксисиликатами железа (2), меди (3) и алюминия (4) в количестве 5 мас. %

Повышение износостойкости, также как и увеличение механической прочности, можно объяснить образованием межмолекулярных связей между эпоксисиликатом и полиамидной матрицей в процессе переработки при высокой температуре, что было подтверждено результатами ИК-спектроскопии. Обнаружено, что при увеличении продолжительности термообработки при 180 °С образцов ПА6, модифицированного 5 мас. % эпоксисиликата, во-первых, изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения с максимумами при 1650 см<sup>-1</sup> (амид I) и 1550 см<sup>-1</sup> (амид II), а во-вторых, уменьшается интенсивность полос при 890 см<sup>-1</sup> (концевые NH<sub>2</sub> группы) и 3300 см<sup>-1</sup> (NH группа). Кроме того, в ИК-спектре композиции появляются новые полосы поглощения в области 2800–3000 см<sup>-1</sup>, что может быть объяснено образованием водородных связей между гидроксильными группами эпоксисиликата и акцепторными группами макромолекул ПА6. При взаимодействии амидных групп ПА6 с эпоксисиликатом возможно образование химических связей типа Si—O—C, а при взаимодействии концевых групп макромолекул ПА6 образуются связи Si—N—C [8].

На основании проведенных исследований разработан новый антифрикционный композит с полиамидной матрицей, имеющий высокие эксплуатационные свойства. Основные характеристики материала в сравнении с характеристиками исходного ПА6 приведены в таблице. Компоненты материала (мас. %): эпоксисиликат железа (5), минеральное масло марки И-40А (0,6), графит (4), ПА6 (остальное).

Сравнительные характеристики разработанного антифрикционного материала и ПА6

| Характеристика                              | Разработанный материал | ПА6       |
|---|------------------------|-----------|
| Коэффициент трения                          | 0,11–0,13              | 0,30–0,34 |
| Интенсивность изнашивания, 10 <sup>-8</sup> | 0,8–1,2                | 12–15     |
| Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>        | 40–42                  | 45–50     |
| Разрушающее напряжение при растяжении, МПа  | 110–115                | 65–70     |
| Теплостойкость по Вика, °С                  | 210–220                | 180–200   |

Как видно из приведенных данных, для модифицированного ПА6 характерно не только повышение механической прочности и износостойкости, но и теплостойкости.

Опытные образцы разработанного композиционного материала прошли стендовые испытания в РКУП “ГСКБ по зерноуборочной и кормоуборочной технике” (г. Гомель). По результатам проведенных испытаний предполагается использовать данный материал для изготовления подшипников скольжения натяжных устройств в ременных передачах новых моделей зерноуборочных комбайнов, а также подшипников скольжения свеклоуборочного комбайна.

**Заключение.** Модифицирование полиамидов эпоксисиликатом железа способствует структурированию матричного полимера и позволяет значительно повысить износостойкость и механическую прочность получаемых композитов. Разработанные композиционные материалы перспективны для использования в узлах трения, работающих без смазочного материала или в режиме

граничного трения, в условиях повышенных температур и знакопеременных динамических нагрузок.

### Обозначения

$\sigma_p$  — разрушающее напряжение при растяжении;  $C$  — концентрация;  $f$  — коэффициент трения;  $I$  — интенсивность изнашивания.

### Литература

1. Злотников И. И., Плескачевский Ю. М. Силикатполимерные материалы в машиностроении // *Материалы, технологии, инструменты*. — 2002 (7), № 1, 42—49
2. Способ получения силикатполимерного материала: патент РБ № 10135, МКИ С 08J 3/00 / И. И. Злотников, Ю. М. Плескачевский, В. М. Шаповалов. *Афіц. бюл.* — 2007, № 6, 104
3. Биран В. В., Злотников И. И., Лисовский В. В., Савкин В. Г. Модифицирование политетрафторэтилена эпоксисиликатом железа // *Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук.* — 1989, № 3, 25—27
4. Злотников И. И., Иванова Е. М. Особенности трения и изнашивания полиэтилентерефталата, наполненного высокодисперсными органокремнеземами // *Трение и износ*. — 2003 (24), № 4, 448—451
5. Злотников И. И., Волнянко Е. Н. Особенности применения силикатполимерных наполнителей в качестве присадок к смазочным маслам // *Трение и износ*. — 2001 (22), № 6, 689—691
6. Кудина Е. Ф., Плескачевский Ю. М. Термодеструкция фенилона, модифицированного органо-силикатными наполнителями // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* — 2009, № 1, 97—103
7. Ищенко С. С., Новиков Т. И., Придатко А. Б., Лебедев Е. В. Совместное отверждение водного раствора силиката натрия с полиизоцианатом и эпоксидной смолой // *Журнал прикладной химии*. — 1995 (68), № 7, 1198—1201
8. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. *Спектральный анализ полимеров*. — Л.: Химия. — 1986

*Поступила в редакцию 21.05.09.*

Shapovalov V. M., Zlotnikov I. I., and Timoshenko V. V. **Tribological and mechanical properties of polyamide 6 modified by nanostructured metal epoxy silicates.**

The effect of metal epoxy silicates on mechanical and tribological properties of polyamide 6 is studied. Metal epoxy silicates are the product of chemical reactions between a sodium silicate solution and water-soluble epoxy oligomer as well as salts of polyvalent metals. The outlook for the polyamides modified by epoxy silicates as tribological materials is presented.

**Keywords:** polyamide 6, friction coefficient, wear rate, strength, metal epoxy silicate, nanostructure.