

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ТЕРМО- И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТОРМОЗНЫХ НАКЛАДОК МОДИФИКАЦИЕЙ БОРОРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ

Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, В.Н. Беляев, А.В. Ожогин

Показана возможность использования полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты в качестве модификатора полимерных фрикционных материалов. Введение указанного модификатора способствует увеличению физико-механических характеристик, а также повышению термо- и износостойкости как композиций на основе каучуков, так и на основе фенольных смол.

Полимерная фрикционная композиция, модификация, борорганический полимер, термостойкость, износостойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Эффект трения поверхностей широко используется в современной технике для регулирования скорости движения автотранспортных средств и иных объектов. В большинстве случаев это достигается путем прижатия специально сконструированных композиций (тормозных накладок или колодок) к металлической поверхности трения (тормозные диски и барабаны), при этом кинетическая энергия движения переходит в потенциальную энергию, что приводит к очень сильному разогреву материалов. В связи с этим к фрикционным композициям предъявляются ряд жестких требований, с целью обеспечения правильной и бесперебойной работы тормозных систем, в частности, высокий коэффициент трения и малое его изменение при температуре, высокая прочность, хорошая теплопроводность, высокая износостойчивость, низкая стоимость и малая токсичность компонентов [1].

Основными компонентами современных фрикционных композиций являются связующее (каучуки, фенольные смолы), армирующие минеральные наполнители, система отверждения, технологические добавки и другие [2]. Длительное время в качестве фрикционных композиций использовались составы на основе асбеста, который придает фрикционным накладкам прочность и термостойкость и при этом сам имеет относительно низкую абразивность. Кроме того, асбест может применяться совместно с органическими и металлическими волокнами [3]. Однако основным недостатком асбеста является его канцерогенность, в силу этого его использование затруднено, а в некоторых промышленно-развитых странах использование асбеста запрещено. Указанное обстоятельство приводит к поиску других микроармирующих

наполнителей. Таким наполнителем является волластонит. В отличие от асбеста волластонит классифицируется как безопасный минеральный наполнитель. Предельно допустимая концентрация волластонита в воздухе составляет 15 мг/м^3 по сравнению с разрешенными двумя частицами на 1 см^3 за 8 часов при работе с асбестом.

Волластонит, являющийся природным соединением (силикат кальция CaSiO_3), – это единственный производимый в промышленном масштабе минерал с совершенной игольчатой формой кристаллов [4]. Игольчатая форма кристаллов позволяет использовать волластонит в качестве усиливающего наполнителя полимеров, аналогичного другим типам коротковолокнистых наполнителей.

Основными недостатками используемых композиционных материалов, применяемых для изготовления тормозных накладок (колодок), являются низкие физико-механические характеристики при повышенных температурах, обусловленные малой термостойкостью полимерного связующего; значительное изменение коэффициента трения в зависимости от температуры, которое зачастую приводит к снижению тормозной эффективности накладки (колодки) или вовсе к отказу тормозной системы, а также повышенный износ тормозной накладки (колодки), что приводит к уменьшению срока эксплуатации и частой замене детали.

Отмеченные недостатки можно устранить двумя способами, а именно, созданием принципиально новых термостойких связующих, либо модифицированием уже известных фрикционных композиционных материалов. Экономическая целесообразность второго пути, на наш взгляд, очевидна.

Ранее на кафедре ХТЭМИ Бийского технологического института был синтезирован ряд термостойких полимеров относящихся к

классам полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты [5, 6]. Предварительные исследования полимеров на основе фенолов и борной кислоты показали возможность их использования в качестве модификаторов прочности полимерных фрикционных композиций на основе каучуков.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты в качестве модификатора прочности, термо- и износостойкости полимерных фрикционных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельную полимерную композицию готовили на лабораторных вальцах ВК-6.

Модификацию проводили путем введения полидисперсного порошка полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты к модельной композиции, состав которой представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав модельного композиционного материала

| № | Наименование компонента | Содержание, % масс. |
|----|--------------------------|---------------------|
| 1 | Волластонит «Воксил 100» | 53,9 |
| 2 | Барит | 22,6 |
| 3 | Каучук СКД | 5,5 |
| 4 | Каучук СКИ-3 | 5,5 |
| 5 | Сера газовая | 3,5 |
| 6 | Графит | 3,0 |
| 7 | Масло промышленное И-20 | 2,0 |
| 8 | Углерод технический | 1,7 |
| 9 | Тиурам Д | 1,5 |
| 10 | Оксид цинка | 0,5 |
| 11 | Каптакс | 0,3 |

Модификацию проводили путем введения полидисперсного порошка полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты в количестве от 1...7 % масс. сверх 100 % модельной композиции. Далее полученную массу запрессовывали в формы и отверждали при различных температурах (190, 200, 210, 220, 230 °С) в течение 30 минут, после чего, полученные образцы испытывали на прочность [7].

Испытания образцов модельной полимерной композиции на изгиб проводили по ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 25.604-82 на разрывной машине Р-05, ГОСТ 28840-90.

Разрушающее напряжение при сжатии модельной полимерной композиции опреде-

ляли в соответствии с ГОСТ 4651-82 на машины типа УММ-5, ГОСТ7855-61.

Линейный износ модельной полимерной композиции определяли на машине 2070 СМТ 1, пара трения стальной ролик (СТ 45) и пластина испытываемого полимерного фрикционного композиционного материала.

Компонентный состав серийно выпускаемых тормозных накладок марки БАТИ 231 и 143-63 представлен в таблице 2.

Таблица 2

Компонентный состав тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63

| № п/п | Наименование компонентов | Содержание, % масс. | |
|-------|----------------------------|---------------------|--------|
| | | БАТИ 231 | 143-63 |
| 1 | СКМС-30АРКМ-15 | - | 19,25 |
| 2 | СКН-26СМ | 10,00 | - |
| 3 | СФП-011Л | 5,00 | - |
| 4 | Асбест | - | 39,30 |
| 5 | Концентрат баритовый | 52,65 | 32,75 |
| 6 | Углерод технический | 10,00 | 5,25 |
| 7 | Базальтовая вата | 15,00 | - |
| 8 | Медесодержащий наполнитель | 5,00 | - |
| 9 | Тиурам Д | 0,05 | 0,15 |
| 10 | Сера | 2,00 | 3,30 |
| 11 | Каптакс | 0,30 | - |

Модификацию проводили путем введения 5 % масс. полидисперсного порошка полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты сверх 100 % состава, указанного в таблице 3. Модифицированные композиции обозначены буквенным символом «М». Смешение компонентов проводили на лабораторном смесителе типа ВН 400.

Из полученных смесей формовали плотные брикеты определенных форм, размеров и массы в пресс-формах «холодного» формования на гидравлических прессах СВИ-250 без обогрева. Вулканизация брикетов проводилась методом «горячего» формования на гидравлических прессах с электрообогревом СВИ-500. Брикеты БАТИ 231 формовали при температуре 200 °С в течение 24 минут, а брикеты а/к 143-63 при температуре 190 °С также 24 минуты. После чего вытачивали образцы определенных размеров для испытаний.

Фрикционно-износные свойства (коэффициент трения, стабильность коэффициента трения, линейный износ, интенсивность износа) тормозных накладок марки БАТИ 231 и 143-63 оценивали по результатам испытаний на машине трения типа СИАМ в соответ-

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ТЕРМО- И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТОРМОЗНЫХ НАКЛАДОК МОДИФИКАЦИЕЙ БОРОРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ

ствии с методикой ВНИИАТИ № 17.83Ф-90 "Определение коэффициента трения и интенсивности изнашивания фрикционных изделий на лабораторной машине трения типа СИАМ при циклическом взаимодействии трущихся поверхностей" при изменении температуры от 50 до 350 °С, номинальном давлении $2 \pm 0,02$ МПа, скорости скольжения 10,5 м/с, 90 циклов торможения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из этапов исследования явилось изучение прочностных характеристик полимерного композиционного материала, модифицированного добавкой полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты.

Результаты физико-механических испытаний (прочность при изгибе и сжатии) модельной полимерной композиции представлены на рисунках 1 и 2.

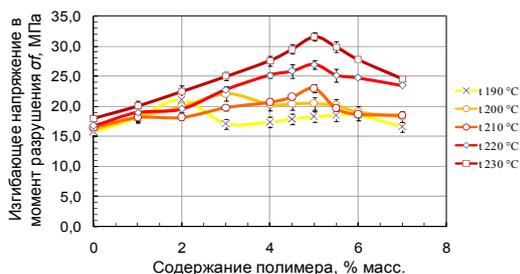


Рисунок 1. Влияние содержания полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты на изгибающее напряжение в момент разрушения, σ_f .

Из рисунка 1 видно, что при введении полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты в количестве 5 % масс. к модельной композиции на основе мягких каучуков СКИ-3 и СКД, прочность композиции при изгибе увеличивается при температуре отверждения 230 °С с 17,9 МПа до 31,5 МПа (на 75 %), при 220 °С – с 16,7 МПа до 26,7 МПа (на 60 %), а при 210 °С – с 16,4 МПа до 22,9 МПа (на 40 %), относительно немодифицированной композиции. При температурах отверждения 190 °С и 200 °С максимальное значение изгибающего напряжения в момент разрушения достигается при содержании модификатора 2 и 3 %, и составляет 21,0 и 22,0 МПа соответственно.

Из данных рисунка 2 видно, что при введении полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты максимальное увеличение прочности при сжатии составляет для композиции отвержденной при 230 °С – 33 % (с 43,80 до 58,32 МПа), при 220 °С – 24,5 % (с 42,18

до 52,54 МПа), а при 210 °С – 25 % (с 40,00 до 50,22 МПа), относительно немодифицированной.

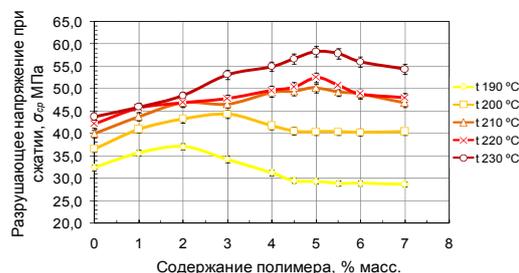


Рисунок 2. Влияние содержания полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты на разрушающее напряжение при сжатии, $\sigma_{ср}$.

При температурах 190 и 200 °С, как и при испытаниях на изгиб, повышение значения прочности наблюдается в области 2 – 3 % масс. и составляет 14,5 и 21 % соответственно.

На наш взгляд, полученные данные свидетельствуют о том, что при температурах отверждения 190 – 200 °С полиметилена-л-трифениловый эфир борной кислоты взаимодействует с серой в незначительной степени, следовательно, его влияние как связующего не достигается, и он выступает в роли наполнителя.

Для дальнейших исследований были выбраны композиции с максимальными значениями физико-механических характеристик (модифицированные 5 % масс. полиметилена-л-трифениловым эфиром борной кислоты).

Модельная и модифицированная (5 % масс.) композиции (отвержденные при температуре 230 °С в течение 30 минут) были подвержены испытаниям на линейный износ. Оценку износостойкости производили по площади лунки износа композиции. Для немодифицированных образцов средняя площадь лунки износа $S_{ср}$ составила 5,395 мм², а для модифицированных (5 % масс.) образцов $S_{ср}$ составила 3,946 мм². Таким образом, износостойкость модифицированной композиции на 25 % выше, относительно немодифицированной.

С целью изучения влияния повышенных температур на прочность полимерной композиции, была изучена термодеструкция модельной (не модифицированной) и модифицированной (5 % масс.) композиций, отвержденных при 230 °С в течение 30 минут. Испытуемые образцы выдерживали при различной температуре (от 300 до 450 °С) и времени (от 7 до 60 минут) в муфельной печи, после чего охлаждали до комнатной температуры и определяли изгибающее напряжение в мо-

мент разрушения. Результаты испытаний модельной и модифицированной композиций представлены в таблице 3.

Из данных таблицы 3 видно, что после температурной обработки базовой композиции при температуре 300 °С с увеличением времени воздействия с 7 до 60 минут, происходит снижение значения изгибающего напряжения в момент разрушения с 14,4 до 11,1 МПа, а для модифицированной композиции прочность остается неизменной и составляет приблизительно 30,0 МПа.

С увеличением температуры до 350 °С наблюдается значительное снижение изгибной прочности, для модельной (немодифицированной) композиции с 12,0 до 2,2 МПа, в то время как для модифицированной – с 27,5 до 9,3 МПа. При 15 минутах температурного воздействия прочность модифицированной композиции в 4,5 раз выше базовой (см. таблицу 3).

Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к значительному снижению прочности даже при минимальном времени воздействия. Вместе с тем, как при 400 °С, так и при 450 °С прочность при изгибе модифицированной композиции значительно (приблизительно в 3-4 раз) выше, чем не модифицированной.

Таблица 3

Термические испытания композиции

| Температура выдержки, °С | Время выдержки образца, мин. | Значение разрушающего напряжения при изгибе σ_f , МПа | | Увеличение прочности относительно базы, % |
|--------------------------|------------------------------|--|----------------------|---|
| | | база (без полимера) | с 5 % масс. полимера | |
| – | 0 | 17,9 | 31,5 | 76,0 |
| 300 | 7 | 14,4 | 30,5 | 111,8 |
| | 15 | 13,0 | 29,7 | 128,5 |
| | 30 | 12,2 | 29,6 | 142,6 |
| | 45 | 10,7 | 30,0 | 180,4 |
| | 60 | 11,1 | 28,6 | 157,7 |
| 350 | 7 | 12,0 | 27,5 | 129,2 |
| | 15 | 4,1 | 22,6 | 451,2 |
| | 30 | 2,2 | 9,3 | 322,7 |
| 400 | 7 | 4,9 | 19,3 | 293,9 |
| | 15 | 0,5 | 2,1 | 320,0 |
| 450 | 7 | 0,6 | 3,0 | 400,0 |

Для оценки достигнутого на модельной композиции эффекта совместно с ОАО «Барнаулский завод Асбестовых Технических Изделий» (ОАО «Бз АТИ») были проведены исследования серийно выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 (предназначены для обеспечения необходимой эффективности торможения в тормозных устройствах грузо-

вых автомобилях семейства МАЗ-5440 и автобусах МАЗ-103, ТУ 2571-002-05759706-2006) и асбокомпозиции (а/к) 143-63 (предназначены для обеспечения необходимой силы трения в тормозных устройствах грузовых автомобилей БелАЗ и Могилевского автозавода, ТУ 38.114160-88), В таблицах 4 и 5 представлены результаты разрушающего напряжения при изгибе, после температурной обработке серийно выпускаемых асбестосодержащих и безасбестовых тормозных накладок 143-63 и БАТИ 231, и модифицированных накладок 143-63 М и БАТИ 231 М (с 5 % масс. полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты).

Из представленных данных видно, что без температурной обработки прочность при изгибе модифицированной композиции (143-63 М) на 74,8 % выше относительно базы. При температурной обработке (350 °С) в течение 7 – 15 минут увеличение прочности модифицированной композиции 118,7 – 182,4 % соответственно. С увеличением времени выдержки до 30 минут повышение прочности составляет 476,9 % относительно базовой композиции.

При температуре выдержки 400 °С увеличение значения разрушающего напряжения при изгибе модифицированной композиции составляет 172,2 – 235,5 %, относительно базы.

Таблица 4

Термические испытания композиции 143-63 и 143-63 М (с 5 % масс. борорганического полимера)

| Температура выдержки, °С | Время выдержки образца, мин. | Значение разрушающего напряжения при изгибе σ_f , МПа | | Увеличение прочности относительно базы, % |
|--------------------------|------------------------------|--|----------|---|
| | | 143-63 (база) | 143-63 М | |
| – | 0 | 23,0 | 40,2 | 74,8 |
| | 7 | 18,2 | 39,8 | 118,7 |
| 350 | 15 | 14,8 | 41,8 | 182,4 |
| | 30 | 3,9 | 22,5 | 476,9 |
| 400 | 7 | 11,0 | 36,9 | 235,5 |
| | 15 | 1,8 | 4,9 | 172,2 |

Для безасбестовой композиции (БАТИ 231 и БАТИ 231 М) без температурной обработки увеличение прочности при изгибе для модифицированных образцов составляет 22,7 %, относительно базы (см. таблицу 5). После температурной обработки (400 °С) в течение 7 – 30 минут увеличение прочности модифицированных образцов составляет 13,3 – 36,3 %, относительно базы.

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ТЕРМО- И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТОРМОЗНЫХ НАКЛАДОК МОДИФИКАЦИЕЙ БОРОРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ

Такое незначительное повышение прочности при изгибе модифицированной безасбестовой композиции (БАТИ 231 М), после высокотемпературной обработки можно объяснить содержанием в составе фенольной смолы, имеющей более высокую термостойкостью по сравнению с каучуками.

Таблица 5

Термические испытания композиции БАТИ 231 и БАТИ 231 М (с 5 % масс. полиметилена-л-трифенилового эфира борной кислоты)

| Температура выдержки, °С | Время выдержки образца, мин. | Значение разрушающего напряжения при изгибе σ_f , МПа | | Увеличение прочности относительно базы, % |
|--------------------------|------------------------------|--|------------|---|
| | | БАТИ 231 (база) | БАТИ 231 М | |
| 400 | 0 | 36,6 | 44,9 | 22,7 |
| | 7 | 27,9 | 31,6 | 13,3 |
| | 15 | 12,4 | 16,9 | 36,3 |
| | 30 | 9,7 | 12,5 | 28,9 |

Фрикционно-износные свойства тормозных накладок марки БАТИ 231 и 143-63, а также модифицированных борполимером представлены на рисунке 3.

Из рисунка 3 видно, что на начальных этапах, при температуре в зоне трения 50 °С, коэффициент трения равен 0,6 для обоих испытываемых образцов. Для базовой композиции дальнейшее увеличение температуры со 100 °С до 250 °С приводит к практически линейному снижению коэффициента трения до 0,15. После этого значение коэффициента стабилизируется и остается неизменным до 350 °С.

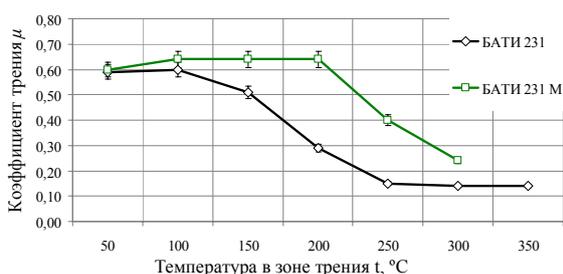


Рисунок 3. Зависимость коэффициента трения от температуры.

В отличие от базовой для образца модифицированной композиции высокое значение коэффициента трения сохраняется от начала испытаний до 200 °С и составляет приблизительно 0,65. Начиная с 200 °С до 300 °С наблюдается линейное снижение значения коэффициента трения до 0,24. При этом значения коэффициента трения в контрольных точках для образцов БАТИ 231 в

1,5...2 раза ниже, чем для образцов модифицированной композиции. Свыше 300 °С образцы БАТИ 231 М нагреть не удалось, что, на наш взгляд, вызвано увеличением теплоемкости композиции за счет добавки борполимера, имеющего высокую термостойкость и, как следствие, к рассеиванию тепла.

Результаты испытаний асбестосодержащих композитов (143-63 и 143-63 М) на машине СИАМ представлены на рисунке 4.

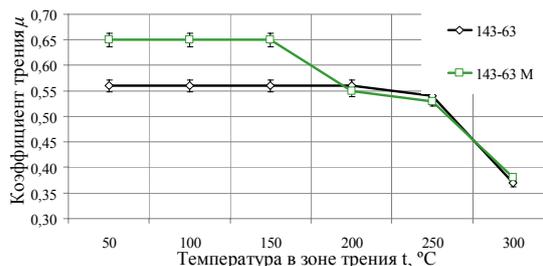


Рисунок 4. Зависимость коэффициента трения от температуры.

Из рисунка 4 видно, что при начальных температурах в зоне трения (до 150 °С), как для базовой, так и для модифицированной композиций, сохраняются высокие, стабильные значения коэффициентов трения. При этом образцы 143-63 М имеют более высокое значение коэффициента трения. Следует отметить, что в отличие от безасбестовых композиций при испытаниях 143-63 и 143-63 М количество циклов торможения не одинаково и составляет 30 и 90 соответственно, что вызвано деструкцией базовой композиции.

При увеличении температуры коэффициенты трения обоих испытываемых образцов имеют практически одинаковые значения.

Для полученных образцов на машине СИАМ также были проведены испытания на износ, результаты которых представлены в таблице 6.

Таблица 6

Износ и интенсивность изнашивания базовых и модифицированных образцов безасбестовых и асбестосодержащих тормозных накладок

| Обозначение образца | Линейный износ, мм | Интенсивность износа, 10^{-12} м ³ /Дж | Коэффициент трения, μ | |
|---------------------|--------------------|---|---------------------------|-----------------|
| | | | Средний | Стабильность, % |
| БАТИ 231 | 0,26 | 0,13 | 0,35 | 23 |
| БАТИ 231 М | 0,12 | 0,05 | 0,48 | 30 |
| 143-63 | 0,12 | 0,12 | 0,47 | 67 |
| 143-63 М | 0,07 | 0,06 | 0,56 | 59 |

Из таблицы 6 видно, что модифицированные композиции в 2 раза более устойчивы к истиранию. Кроме того, интенсивность износа модифицированных композиций в 2 раза ниже по сравнению с образцами серийно выпускаемых тормозных накладок БАТИ 231 и 143-63.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать основные выводы:

1. Установлено, что введение 5 % масс. полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерную фрикционную композицию на основе каучуков СКИ-3 и СКД, и минерального наполнителя волластонита увеличивает значение изгибающего напряжения при изгибе на 75 %, а разрушающего напряжения при сжатии на 33 %, относительно немодифицированной композиции (температура отверждения 230 °С, время 30 минут).

2. Показано, что введение в состав фрикционного материала добавки полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты в количестве 5 % масс. уменьшит износ композиции на 25 %, относительно немодифицированной.

3. Полимерная композиция модифицированная (5 % масс.) полиметилена-*л*-трифениловым эфиром борной кислоты обладает большей термостойкостью (в 3-4 раза при температурах 350-450 °С), относительно немодифицированной композиции.

4. Введение 5 % масс. полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты в серийно выпускаемые асбестосодержащие тормозные накладки марки 143-63 приводит к увеличению изгибающего напряжения при изгибе на 75 %, относительно немодифицированной, а после температурной обработки (350 °С, 30 минут) прочность модифицированных образцов в 4,5 раза выше по сравнению с базовой. Кроме того, модифицированные образцы обладают более высоким (на

20 %) значением коэффициента трения при температурах 50 – 150 °С.

5. Модификация безасбестовой композиции (БАТИ 231) приводит к увеличению прочности при изгибе на 22 %, а после высокотемпературного воздействия (400 °С) прочность увеличивается на 36 %, относительно базы. Значения коэффициента трения модифицированной композиции в 1,5 – 2,0 раза выше (при температурах 150 – 300 °С), относительно немодифицированной.

6. Модифицированные образцы (143-63 М и БАТИ 231 М) обладают повышенной износоустойчивостью (в 2 раза) и меньшей интенсивностью износа (в 2 раза), относительно немодифицированных композиций

На наш взгляд эффект модификации полимерного фрикционного композиционного материала может быть вызван не только высокой адгезией бора к волластониту, но и возможностью образования взаимопроницающих трехмерных сеток, вследствие различной скорости отверждения каучука и полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты серой системой вулканизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Братухин А.Г. Материалы будущего и их удивительные свойства / П.Ф. Сироткин. – М.: Машиностроение, 1995. – 128 с.
2. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. – М.: ИПРЖР, 2001. – 192 с.
3. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / Кноп А., Шейб В. – М.: Химия, 1983, 280 с.
4. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
5. Ленский М.А. Полиэфиры и полиметиленаэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / – Бийск, 2007. – 20 с.
6. Андрощук А.А., Белоусов А.М., Ленский М.А. // Ползуновский вестник, 2008. – № 3. – С. 328 – 331.
7. Бартенев Г.М. Прочность и механизмы разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. – 280 с.