

ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И ДРУГИХ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Губанова Г.Н.^{*}, Суханова Т.Е., Фадин Ю.А.⁽¹⁾, Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Гофман И.В., Кудрявцев В.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Большой пр. В.О. 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

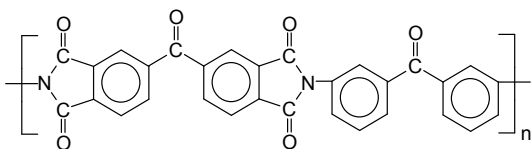
⁽¹⁾Институт Проблем машиноведения РАН, Большой пр. В.О. 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

Введение

Полиимиды (ПИ) являются одними из наиболее перспективных полимеров для получения композиционных материалов и литевых изделий (молдингов) с высокой термостойкостью (до 500°C). Полиимиды (в особенности кристаллизующиеся) широко используются в триботехнике в виде покрытий, молдингов и композитов [1].

Введение в полимер частиц наполнителя разной природы и дисперсности повышают прочностные свойства и теплостойкость полимера, способствуют оптимальному структурообразованию матрицы на надмолекулярном уровне [2]. Добавление в полимер до 10-15 мас.% наполнителя повышают износостойкость на два порядка без существенного изменения коэффициентов трения. Степень кристалличности полимера при введении наполнителя также не изменяется, ее снижение наблюдается только в процессе трения, а в приповерхностных слоях полимер аморфизуется [3].

В данной работе изучались структура, теплофизические, трибологические свойства молдингов на основе разработанного в ИВС РАН кристаллизующегося ПИ на основе диангида 3,3',4,4' - бензофентетракарбонической кислоты (БЗФ) и мета-замещенного мостикового диамина - 3,3'-диаминобензофенона (3,3' БЗФ):



В качестве наполнителя в полимер вводили углеродные добавки: экстракт фуллерена C₆₀-C₇₀, фуллереновую сажу, шунгит.

Результаты и обсуждение

Методом химической имидизации в растворе в диметилацетамида, готовили порошкообразные образцы ПИ БЗФ-3,3'БЗФ,

которые являются частично-кристаллическим с температурой плавления T_{ml}=295°C. Прогрев ПИ выше 350°C переводит его в аморфное (изотропное) состояние, когда он характеризуется только температурой стеклования T_g=245°C [4]. Технологически существование в исходном ПИ БЗФ-3,3'-БЗФ модификации T_{ml}=295° чрезвычайно важно, т.к. этот термопласт в области умеренных температур 300-350°C переходит в вязкотекучее состояние, необходимое для его переработки в матрицу композита или молдинг.

Экстракт фуллерена C₆₀-C₇₀ вводили в ПИ на разных стадиях химического синтеза (табл.1).

Табл.1.

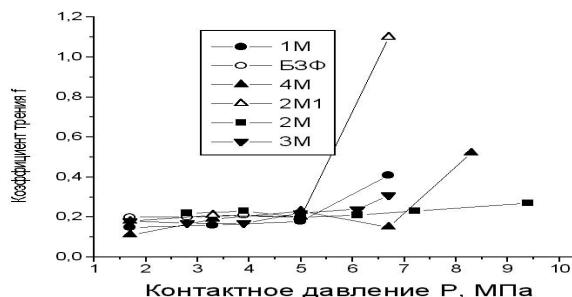
Марка материала
ПИ кристаллический
ПИ аморфный
1М, экстракт введен в диамин (0.015 %)
2М, экстракт введен в диамин (0.1 %)
2М1 (обр.2М с фталиевым ангидридом)
3М, в полиамидокислоту (0.1 % экстракта)
3М1, в полиамидокислоту (1 % экстракта)
4М, при введении имидизующей смеси (0.1 % экстракта фуллерена)

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа подтверждают сохранение степени кристалличности в ПИ при введении экстракта фуллеренов, наблюдается снижение температуры плавления T_{ml} до 280°C. Степень кристалличности, определенная по методу Шеррера не превышает 20%.

Трибологические испытания молдингов на основе порошков ПИ, представленных в табл.1, проводили на установке торцевого трения при контактных давлениях 1,7÷10 МПа и скорости скольжения 0.018÷0.18м/сек. Зависимости коэффициента трения скольжения от давления в

трибоконтакте для молдингов на основе ПИ с добавлением экстракта фуллерена представлены на рис.1

Рис.1



Коэффициенты трения до давлений 5 МПа стабильны для всех образцов, а при больших давлениях резко возрастают. При давлениях выше 5 МПа только образец 2М практически не меняет своего значения, а способ введения экстракта фуллерена в этом случае является оптимальным.

Легирование фуллеренами повышает износостойкость образца молдинга 2М при давлении 5 МПа в 3 раза относительно образца кристаллического молдинга без добавления экстракта фуллерена.

Введение экстракта фуллерена $C_{60}-C_{70}$ в ПИ путем механического смешения не дает преимуществ по сравнению с химическим способом введения ни по износостойкости, ни по антифрикционным свойствам полученных молдингов. Увеличение износостойкости в 2 раза и снижение коэффициента трения с 2 до 0.16 при механическом смешении наблюдалось в случае введения 10% шунгита в ПИ БЗФ-3,3'БЗФ. Для оценки тепловых свойств материалов в настоящей работе проводилось изучение нагрева материалов при давлении 5,5 МПа и скорости скольжения 0,18 м/с. хромель-алюмелевой термопарой, расположенной на расстоянии 1 мм от поверхности трения.

Для материалов с малым износом (добавление шунгита или экстракта фуллерена оптимальным химическим способом), температура увеличивается за 100с трения примерно на 8-10°C, а для материалов с большим износом - только на 3-4°C. Это означает, что теплопроводность материалов первого типа выше и тепло при трении более

равномерно распространяется по материалу. В образцах второго типа основная доля тепла сосредоточена в тонком поверхностном слое, т.к. поток тепла на расстоянии 1 мм от поверхности трения в два раза слабее. Чем выше температура, тем больше износ поверхности и крупнее частицы износа. По данным гранулометрического анализа средний размер частиц для материалов с малым износом составляет 12-17 мкм, а с высоким износом - от 30 до 60 мкм.

Выводы

1. Показано, что введение экстракта фуллеренов $C_{60}-C_{70}$ не изменяет кристаллическую структуру ПИ БЗФ-3,3'БЗФ.
2. Найден оптимальный способ химического введения экстракта фуллерена в ПИ БЗФ-3,3'БЗФ в несколько раз повышающий износостойкость полиимидных композиций по сравнению с чистым связующим.
3. Показана эффективность механического введения шунгита в ПИ для повышения износостойкости и антифрикционных свойств молдингов.

Литература

1. Friction and wear of polymer composites Editor: Klaus Friedrich. Elsevier. 1986. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
2. Краснов А.П., Грибова И.А., Чумаевская А.Н. Химическое строение полимеров и трибохимические превращения в полимерах и наполненных системах. // Трение и износ 1997. Т.18. №2. С.258-279.
3. Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Леонтьев А.Н., Мамаев О.А., Липина Н.А. Повышение эксплуатационных свойств композитов на основе ПТФЭ оптимизацией состава и технологии. Часть 1. Влияние состава и вида наполнителей на структуру и свойства композитов. // Трение и износ. 2002. Т.23. № 2, С.181-187.
4. Юдин В.Е., Калбин А.Г., Мелешко Т.К. и др. Особенности кристаллической структуры полиимида на основе 3,3'-диаминобензофенона и диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты. // Ж. Прикл. химии. 2001. Т.74, вып.7, С.1151-1157.