

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОФУРФУРИЛОК- СИСИЛОКСАНОВ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ

*Люблинский Политехнический Институт
Люблин, Польша*

Введение. Хорошая химическая стойкость и высокие термические характеристики кремнийсодержащих фурановых полимеров делают возможным их использование для различных целей, в том числе в качестве связующих для наполненных композиционных материалов, антикоррозионных защитных покрытий, для модификации свойств органических полимерных материалов с целью повышения их термических и физико-механических характеристик. Выбор тех или иных направлений применения разработанных нами полимеров проводили с учетом их доступности и стоимости.

До настоящего исследования одним из наиболее распространенных связующих для получения конструкционных материалов был фурфурольно – ацетоновый олигомер (ФАМ) и фурфурольно – карбамидный олигомер (ФАК) [1,6]. Конструкционные материалы на основе этих олигомеров наряду с комплексом ценных качеств имеют такие существенные недостатки как относительно невысокие прочность и термостойкость.

Объекты и методы исследований. Были исследованы разработанные нами олигомеры фурфурилорксисилоксанового ряда [3,4]



с $n = 0,5$ и $m = 2$ (связующее I), $n = 1,0$ и $m = 5$ (связующее II) и $n = 1,5$ и $m = 75$ (связующее III), а также тетрафурфурилорксисилан (ТФС). В табл. 1 приведен типичный состав компонентов для получения конструкционных материалов.

Таблица 1

Состав конструкционных материалов

Компонент	Щебень	Песок	Андезит	Связующе
Содержание компонента, мас. %	49,8 - 55,8	18,5 - 20,5	10,7 - 13,7	10 - 20

Фурфурилорксисилоксан III использовали в количестве 15,5 мас. % в связи с повышенной вязкостью, соответственно уменьшая количество наполнителя [5]. В качестве катализатора холодного отвержения указанных композиционных составов использовали бензолсульфоокислоту (БСК), которую предварительно вводили в виде 4 – 5 – 6 % -ного ацетонового раствора в андезит и удаляли ацетон испарением, далее

андезит с нанесенным катализатором вводили в смесь щебня, песка и связующего и тщательно перемешивали. Оптимальным количеством катализатора, обеспечивающим отверждение смеси на холоду за 4 – 12 час является для тетрафурфурилокси-лана (ТФС) – 2 %, для олигомеров I, II и III соответственно 4, 5 и 6 % от массы связующего (табл. 2). Необходимо отметить, что оптимальным количеством БСК для конструкционных материалов на основе ФАМ является 20% от массы олигомера.

Результаты и их обсуждение. Из данных табл. 2 наблюдается постепенное повышение прочности на растяжение термообработанных образцов конструкционных материалов с ростом длины силоксановой цепочки исходного олигомера.

Таблица 2

Характеристики конструкционных материалов на основе фурфурилоксилоксанов

Связующее п.п	БСК, %массы связующего	Время отверждения на холоду, ч	Содержание гельфракции, %	Прочность при растяжении после термообработки, МПа
0 0 ТФС	1,0	-	-	-
	1,5	10	96	5,1
	2,0	4	99	5,7
	2,5	Отверждается при перемешивании		
0,5 2	3,0	-	-	-
	3,5	24	95	5,8
	4,0	7	99	6,5
	5,0	2	99	6,5
	6,0	Отверждается при перемешивании		
1 5	4,5	28	94	7,8
	5,0	6	99	8,3
	6,0	3	99	8,3
	7,0	Отверждается при перемешивании		
1,5 75	5,0	-	-	-
	6,0	8	99	12,0
	7,0	5	99	12,0
	8,0	2	99	12,0
Отверждается при перемешивании				

Более детальные исследования свойства полученных по стандартной технологии конструкционных материалов и использованием ТФС и олигомеров I – III показали (табл. 3), что с ростом длины цепи силоксаного олигомера улучшаются практически все свойства. Можно полагать, что наряду с отмеченными выше улучшенным адсорбционным взаимодействием между наполнителем и связующим важную

роль может играть и повышенная гибкость цепей более длинноцепных олигомеров, способствующая на начальной стадии процесса твердения формированию более совершенной структуры.

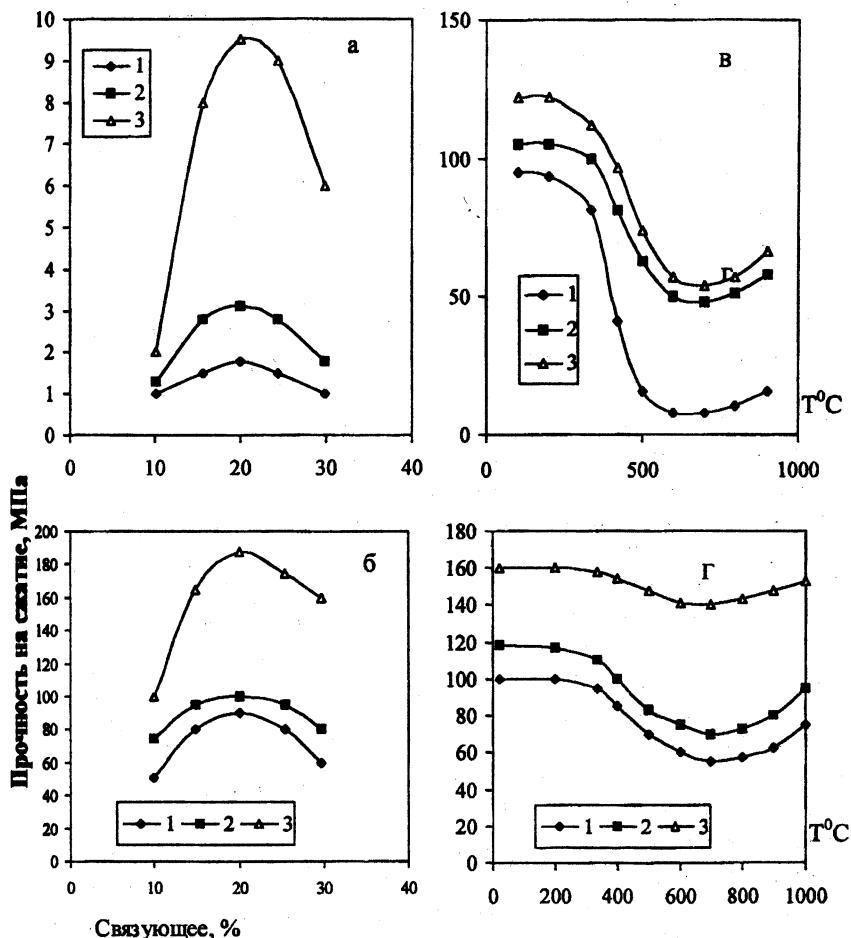


Рис.1. Зависимости прочности керамопластов при сжатии от содержания связующего (а,б) и температуры обработки (в,г): а – без термообработки, б, в - термообработка на воздухе до 600°C (б), г – в инертной атмосфере до 800 °С. 1 – ФАМ, 2 – ТФС, 3 – олигофурфуроксисилоксан ФС – 2,4

Свойства конструкционных материалов на основе фуффурилоксисилоксанов,
ТФС и ФАМ при 20°C

Связующее	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Показатель горючести, K_T	Тангенс угла диэлектрических потерь
ТФС	70	0,20	0,034
I	77	0,14	0,021
II	78	0,12	0,028
III	86	0,10	0,014
ФАМ	71	0,28	0,060

Приведенные в табл. 4 характеристики уменьшаются не более чем на 10% после трех месяцев выдержки образцов конструкционных материалов в 40%-ном растворе серной кислоты. Сопоставление свойств конструкционных материалов на основе ФАМ и фуффурилоксисилоксанов позволило установить, что в случае соединения III прочность в 2 раза возрастает при растяжении и на 25% при сжатии, в 2,8 раз уменьшается горючесть, в 3 раза кислотостойкость и в 4 раза уменьшаются диэлектрические потери. Важным моментом является возможность использования в 3 – 5 раз меньших количеств катализатора. Наличие в конструкционных материалах на основе ФАМ большого количества БСК делает их нестойкими в влаге, в которой катализатор постепенно вымывается, ухудшая свойства композита [5,6].

Еще одним перспективным использованием фуффурилоксисилоксанов является их применение в качестве связующих для получения полимерно-керамических материалов - керамопластов. В качестве связующих для указанных материалов наряду с олигофуффурилоксисилоксаном ТФС – 2,4 были использованы тетрафуффурилоксисилан (ТФС) и карбамидно – фуффуриольный олигомер ФК – 2 [6,7], в качестве наполнителей - высокоглиноземистый керамический порошок или наполнители на основе различных видов глины. Оценку термостойкости полимерных керамопластов проводили по измерению прочностных свойств материала после тепловой обработки на воздухе и в инертной атмосфере при температурах 600 и 800 °C. При указанных температурах еще не происходит спекания керамического наполнителя и физико – механические характеристики материала целиком определяются степенью отверждения и взаимодействием с наполнителем связующего.

Как видно из рис. 1, максимальную прочность при сжатии композиционные материалы без тепловой обработки имеют при 55 – 60%-ном наполнении, причем эта же экстремальная зависимость сохраняется и для термообработанных керамопластов.

При этом во всех случаях прочностные показатели композитов на основе олигофуффурилоксисилоксанов выше, чем для других фурановых связующих. Это может

быть обусловлено только силоксановой природой скелета молекул этих олигомеров, способных к более глубокому взаимодействию с керамическим наполнителем.

Полученные при последующей высокотемпературной обработке керамопластов с олигофурфурилоксисилоксановым связующим поликерамические материалы отличаются повышенными механическими показателями, в частности, более высокой ударной прочностью.

Перспективным направлением использования фурфурилоксисилоксановых олигомеров оказалось применение их в качестве связующих для химстойких защитных покрытий, футеровок, замазок, изолирующих составов.

С использованием олигофурфурилоксисилоксана формулы $[(\text{Fur CH}_2\text{O})_{2,4}\text{SiO}_{0,8}]_n$ (олигомер ФС - 2,4) нами разработан ряд стойких к агрессивным кислотным средам защитно-футеровочных составов, содержащих 12 - 15 % связующего, 70 - 85 % инертного наполнителя (песок - щебень), а также в некоторых случаях мелкодисперсные порошки карбида кремния различных модификаций, 1 - 2 % катализатора (хлориды олова или железа). Как следует из приведенных в табл. 4 данных, полученные композиции отличаются высокой стойкостью к кислотам и хорошей термостойкостью.

Таблица 4

Некоторые свойства защитных композиций на основе олигомера ФС - 2,4

Содержание связующего, мас. %	Катализатор (%от массы связующего)	Предел прочности на сжатие, МПа	Истираемость г/см ²	Коэффициент	
				Кислотостойкости*	Термостойкости** (при 250°С)
12	FeCl ₃ (2)	32 - 55	0,16	1,12	0,5
12	SnCl ₂ (3)	70 - 100	0,04	1,10	0,7
14	FeCl ₃ (2)	60 - 90	0,06	1,11	0,6
15	FeCl ₃ (2)	-	0,11	1,08	0,6
11	SnCl ₂ (3)	65 - 90	-	1,00	0,5
12	FeCl ₃ (2)	55 - 80	0,12	1,10	0,6

* - коэффициент кислотостойкости находили по формуле (ГОСТ 31.04- 81) $K_{к-с} = R/R_0$, где R_0 и R пределы прочности на изгиб исходного образца и его же после выдержки в 40%- ной серной кислоте в течение 3 мес.;

** - отношение прочности на изгиб после 240 ч выдержки при указанной температуре 250°С к исходной прочности на изгиб.

Для получения кислотостойких замазок на основе олигофурфурилоксисилоксана использовали рецептуры на основе жидкого стекла, заменяя большую или меньшую часть на фурановый олигомер. Типичная рецептура содержит (вес. ч.), жидкого стекла 5 - 10, олигомера ФС - 2,4 100, андезита или песка 50 - 100, SnCl₂ (катализатор)

2, карбида кремния 150 – 200 [8].

Исследование адгезии полученных замазок проводили на соединенных „встык„ металлических цилиндров или „внахлест„ металлических пластин. После сушки и отверждения указанных образцов при 60 – 70 °С в течение 4 – 5 часов прочность соединения испытывали на разрыв (цилиндры) или на сдвиг (пластины).

Таблица 5

Адгезионные характеристики замазки на основе олигомера ФС - 2,4

Наполнитель	Предел прочности, МПа					
	На разрыв (цилиндры)			На сдвиг (пластины)		
	SiC чер.	SiC зел.	SiC ₂	SiC чер.	SiC зел.	SiC ₂
Андезит	1,8	1,0	1,2	2,2	3,8	2,7
Песок	1,4	1,6	1,5	2,2	2,5	2,8
Зола ЕЭЦ	1,5	2,2	1,4	1,8	2,3	2,2

Полученные результаты свидетельствуют о хорошей адгезии разработанных замазочных составов к металлу (табл. 5), как и о существенном влиянии на этот показатель природы использованного в качестве наполнителя карбида кремния.

Приведенные в табл. 5 композиционные составы оказались пригодными и для склеивания конструкционных материалов на основе фурановых олигомеров.

Заключение. В настоящей работе приведены исследования новых химических соединений для получения термостойких полифурфурилоксисилоксанов и их применения для получения конструкционных материалов.

Разработанные конструкционные материалы обладают хорошими механическими свойствами и высокой химической устойчивостью, могут длительно работать в агрессивных условиях. Одним из направлений их использования – покрытия корпусов оборудования, работающих в агрессивной среде, соответствующие конструкции.

Использование фурфурилоксисилоксановых связующих также существенно улучшает санитарно – гигиенические условия при изготовлении композиционных материалов в связи с пониженным содержанием летучих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В.В., Цейглин Г. М., Зинович З.К. – Карборансодержащий фурановый полимер трехмерной структуры для изготовления конструкционных материалов. А.С. 1063082. Оpub. В Б. И. 1983. № 47.
2. Зинович З.К., Шлыков С.В. – Полимерной состав для абразивного инструмента. А.С.126940090 (СССР). Оpubл. В Б. И. 1986, № 41.
3. Копылов В.М., Воронков А.В. Зинович З.К. – Способ получения кремнийорганических фурфурилоксипроизводных. А.С.1460971. Б.И. 1988.
4. Зинович З.К., Воронков А.В., Копылов В.М. – Способ получения олигофурфурилоксисилоксанов А.С. 1522718 Б.И. 1989.
5. Зинович З.К., Шлыков С.В., Новак В.А., Воронков А.В. –

Полимербетонная смесь. А.С. 1351024 (СССР). Оpub. в Б.И. 1987, № 4. 6. Зинович З.К., Каменский И.В., Маматов Ю.М., Александров В.П. – Способ получения мочевино – фурфурольной смолы. А.С. 418061 (СССР). Оpubл. в Б.И. 1974, № 8. 7. Зинович З.К., Каменский И.В., Александров В.П., Маматов Ю.М. – Антифрикционный материал. А.С. 4106636 (СССР). Оpub. в Б.И. 1974, № 1. 8. Зинович З.К., Добрунова В.М., Воронков А.В. – Полимерная композиция. Патент Российской Федерации 202946. Оpubл. в Б.И. 1994, № 21. 9. Никитюк А. И., Дьяченко Б. И., Киреев В.В., Зинович З.К. К вопросу об анализе деградации полимерных покрытий при гидрорабразивном износе. Materiały Konferencyjne: Technologiczne Systemy Informacyjne w Inżynierii Produkcji i kształceniu Technicznym. Lublin 2001. 10. Zinowicz Z., Waszczak M.: Studium materiałów furanowych na tle kompozytów epoksydowych, poliestrowych i uretanowych. Materiały Konferencyjne: Technologiczne Systemy Informacyjne w Inżynierii Produkcji i kształceniu Technicznym. Lublin 2001.

УДК 621.892.09

И.И. Злотников, Т.И. Халаяпина, В.А. Смуругов, С.Ф. Селяцкий
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СОЖ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАНБ
Гомель, Беларусь

Процессы обработки металлов давлением и резанием относятся к числу высокоэффективных и экономичных способов получения металлических изделий. Совершенствование технологии обработки металлов давлением и резанием основывается на использовании высокоэффективных смазочно-охлаждающих технологических сред, ассортимент которых все время расширяется. На операциях холодной вытяжки металлов используются различные технологические смазки смазочные материалы (ТС) на основе минеральных и растительных масел, многокомпонентные смазочные материалы на основе неорганических и органических веществ. Такие ТС обеспечивают высокую степень вытяжки, снижают коэффициент трения и износ изделия и штампа, обеспечивают межоперационную защиту деформируемых деталей от коррозии.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) предназначены для смазывания поверхностей трения, предотвращения схватывания и задиrow в зоне резания, охлаждения режущего инструмента и обрабатываемого материала, увеличения стойкости инструмента, уменьшения шероховатости обработанной поверхности, а также для временной защиты деталей от коррозии. В процессе резания металлов происходит ком-