



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195375

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 K 3/14

/22/ Přihlášeno 18 09 72
/21/ /PV 6369-72/
/32//31//33/ Právo přednosti od 16 09 71
/1 695 225/ Svaz sovětských
socialistických republik

(10) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)
Autor vynálezu

KORŠAK VASILIJ VLADIMIROVIČ, GRIBOVA IRINA ALEXANDROVNA,
ČUMAJEVSKAJA ALLA NIKOLAJEVNA, MGELADZE BORIS MICHAJLOVIČ,
BEKASOVA NINA IVANOVNA, KOMAROVA LJUDMILA GRIGORIJEVNA,
VINOGRADOVA SVĚTLANA VASILJEVNA, VALETSKIJ PETER MAXIMILJANOVIČ,
KALAČEV ALEXANDR IVANOVICH, LJAMENKOVA JEVGENIJA KUZMINIČNA,
GLIVKA LJUDMILA ALEXANDROVNA, BURCEVA TAMARA ANDREJEVNA
a BABŠINICER TATJANA MICHAJLOVNA, MOSKVA /SSSR/

(54) Tvářecí hmota pro výrobu kluzného konstrukčního materiálu

1

Vynález se týká tvářecí hmoty pro výrobu kluzného konstrukčního materiálu.

Uvedené kluzné konstrukční materiály jsou určeny pro stavební dílce se suchým třením.

Pro výrobu kluzných konstrukčních materiálů je známa celá řada tvářecích hmot, které jsou určeny pro použití za podmínek suchého tření. Tyto tvářecí hmoty sestávají z pojidla a plniv. Jako pojidla se používá polymerů různých tříd /termoplasty, tvrditelné syntetické pryskyřice, polyheteroaryleny atd./ a jako plniv tuhých maziv odolných vůči teplu /sírnik molybdeničitý, grafit atd./.

Rovněž je znám způsob výroby kluzných konstrukčních materiálů z uvedených tvářecích hmot spočívající v lisování za použití komprese nebo odlévání při teplotách nižších než 400 °C /britský patent 794482/.

Kluzné konstrukční materiály vyrobené známými způsoby ze známých tvářecích hmot mají celou řadu nedostatků. Jejich hlavní nedostatek spočívá v tom, že mez teploty, po kterou lze těchto kluzných konstrukčních materiálů za podmínek suchého tření používat, je omezená a zpravidla nepřevyšuje 300 až 350 °C.

Účelem vynálezu je odstranění uvedených nedostatků.

Vynález si klade za základní úlohu zvolit pro tvářecí hmotu pro výrobu kluzného konstrukčního materiálu polymerní pojídlo a změnit technologii zpracování tvářecí hmoty pro výrobu kluzného konstrukčního materiálu tak, aby se získal kluzný materiál, jehož hranice použití by se za podmínek suchého tření rozšířily nad oblast 350 °C.

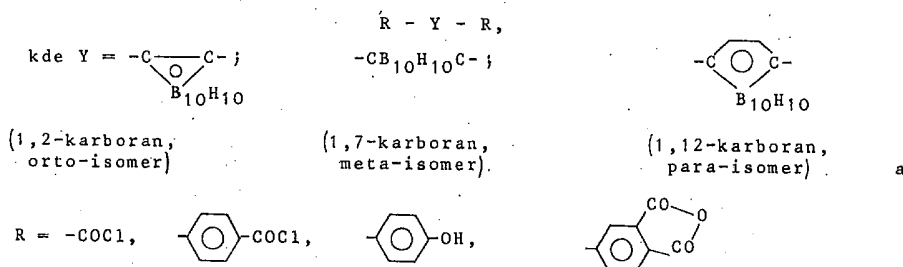
2

Tato úloha je vyřešena tím, že byla navržena tvářecí hmota pro výrobu kluzného konstrukčního materiálu, která sestává z polymerního pojidla a plniva, přičemž jako plniva se používá tuhých maziv odolných vůči teplu. Tvářecí hmota podle vynálezu spočívá v tom, že jako polymerní pojídlo obsahuje 10 až 50 % polymerů ze skupiny polyesterů, polyamidů, polyimidů nebo polyoxadiazolů obsahujících karboran, vztaženo na celkovou hmotnost tvářecí hmoty, a popřípadě obsahuje vedle tuhých maziv jako další plnivo 10 až 30 % kysličníku kovu, například kysličníku mědi, vztaženo na hmotnost tuhých maziv.

Polymery obsahující karboran, použité jako polymerní pojídlo pro výrobu tvářecí hmoty podle vynálezu, jsou schopny vytvářet zahřátím /pomocí přitom probíhajících destrukčních a strukturu vytvářejících procesů/ sekundární produkty ve vysokém výtěžku, které představují vysokotepeelný koks vysoké pevnosti. Tímto způsobem je dán základ použití polymerů obsahujících karboran jako pojidla podle vynálezu, které jsou schopné se v průběhu zpracování tvářecí hmoty /ve stadiu karbonizace, jak bude uvedeno dále/ přeměnit na koks vysoké pevnosti, aniž by došlo ke značné změně původní hmotnosti a tvaru tvarového kusu z tvářecí hmoty. Uvedená vlastnost polymerů obsahujících karboran umožňuje výrobu kluzného materiálu, kterého lze použít při extrémních teplotách.

Podle vynálezu se může jako polymer obsahující karboran používat například polymerů, vyrobených na bázi různých diaminů, bisfenolů nebo dikarboxylových kyselin a

bifunkčních sloučenin o-, m- nebo p- karbo-
ranu obecného strukturního vzorce



Jako plniv - tuhých maziv odolných vůči tep-
lu se může podle vynálezu používat pro tvá-
řecí hmotu pro výrobu kluzných konstrukčních
materiálů látek nerostného i syntetického
původu, které mají kluzné vlastnosti. Tyto
látky patří, jak bylo shora uvedeno, ke sku-
pině tuhých maziv, z nichž nejdůležitější
jsou grafit a nitrid boritý.

K bezpodmínečným požadavkům, kladeným na
tuhá maziva používaná jako plniva, patří
velká odolnost vůči tepelné oxidační de-
strukci a zachování hexagonální vrstvené
struktury beze změny původní hmotnosti až
do teploty 600 °C a vyšší.

Vedle tuhých maziv se používá jako dal-
ších přídatných plniv, která zlepšují tech-
nologické vlastnosti kluzného konstrukčního
materiálu, jemně dispergovaného prášku ko-
vových kysličníků, jako kysličníku mědi,
kysličníku zinečnatého apod. Tvářecí hmota
podle vynálezu pro výrobu kluzného konstrukč-
ního materiálu se připravuje smícháním jemně
dispergovaného prášku polymeru obsahujícího
karboran s plnivem, například ve vibračním
mlýnu. Promíchávání uvedených složek se pro-
vádí tak dlouho, až se získá homogenní směs.

Připravená tvářecí směs se lisuje při
teplotách nižších než 400 °C, s výhodou při
teplotách 200 až 350 °C a s výhodou za tla-
ku 100 MPa. Potom se provede karbonisace
lisovací hmoty při teplotách 400 až 900 °C.

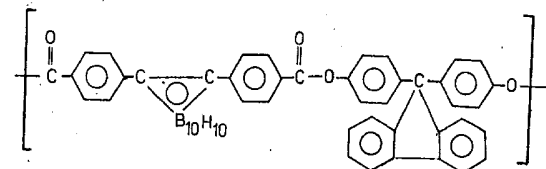
Kluzný konstrukční materiál, vyrobený
zpracováním tvářecí hmoty podle vynálezu,
je samomazný a představuje monolitickou hmo-
tu, která vykazuje prostorově souvislou
strukturu obsahující prvky samomazného pl-
niva.

Kluzného konstrukčního materiálu, vyro-
beného zpracováním tvářecí hmoty podle vy-
nálezu, se může úspěšně používat u staveb-
ních dílců se suchým třením v širokém tep-
lotním rozmezí, dále také za jiných podmí-
nek, vylučujících použití kapalných a kon-
sistentních mazacích prostředků.

Pro lepší porozumění vynálezu jsou uve-
deny dále konkrétní příklady přípravy tvá-
řecí hmoty pro výrobu kluzného konstrukč-
ního materiálu a současně zpracování této tvá-
řecí hmoty pro výrobu kluzného konstrukč-
ního materiálu.

P ř í k l a d 1

4 g práškovitého polyakrylátu, ve kterém
článek řetězce má strukturní vzorec

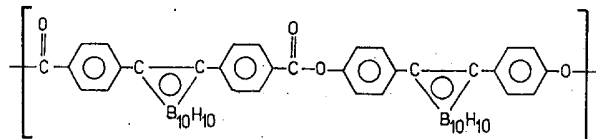


a který se získá vysokotepeelnou polykonden-
zací 1,2-bis-/4-karboxyfenyl/-karborandi-

chloridu a 9,9-bis-/4-oxyfenyl/-fluorenu pro-
bíhající při teplotě 220 °C v inertní atmo-
sféře po dobu 15 hodin za přítomnosti
α-chlor-naftalenu, se promíchává 1,5 minuty
ve vibračním mlýně se 16 g jemně dispergo-
vaného grafitu. Připravená hmota se lisuje
při teplotě 300 °C a za tlaku 100 MPa a po-
tom se nechá proběhnout karbonizace při
tlaku 100 MPa a při teplotě 900 °C a nako-
nec se hmota nechá stát při uvedené teplotě
po dobu dvou hodin.

P ř í k l a d 2

3 g práškovitého polyakrylátu, obsahují-
cího karboran, ve kterém článek řetězce má
strukturní vzorec:



a který se získá polykondenzací 1,2-bis-/4-
-karboxyfenyl/-karborandichloridu a 1,2-bis-
-/4-oxyfenyl/-karborandichloridu, probíha-
jící při teplotě 220 °C, v inertní atmosfé-
ře po dobu 15 hodin a za přítomnosti α-chlor-
naftalenu, se promíchává 1 až 2 minuty ve
vibračním mlýně se 7 g jemně dispergovaného
grafitu, až se získá homogenní tvářecí hmo-
ta. Připravená tvářecí hmota se lisuje při
teplotě 300 °C a za tlaku 100 MPa, potom se
podrobí karbonizaci v rozmezí teplot 500 až
700 °C za tlaku 100 MPa, které probíhá po
dobu 2 hodin.

P ř í k l a d 3

4 g práškovitého polyakrylátu, obsahují-
cího karboran, podle příkladu 2 se promí-
chává ve vibračním mlýně po dobu 1,5 minuty se
16 g jemně dispergovaného bornitridu. Pří-
pravená tvářecí hmota byla lisována při tep-
lotě 300 °C a za tlaku 100 MPa a podrobena
karbonizaci při tlaku 100 MPa při teplotě
500 °C, která probíhala po dobu 2 hodin.

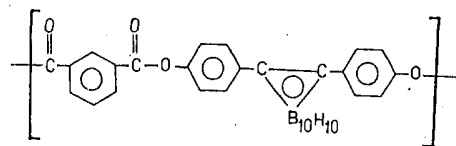
P ř í k l a d 4

4 g práškovitého polyakrylátu, obsahují-
cího karboran, podle příkladu 2 bylo promí-
cháváno ve vibračním mlýně 1,5 minuty se
14,4 g grafitu a 1,6 g jemně dispergovaného
kysličníku mědi. Připravená tvářecí hmota
byla lisována při teplotě 300 °C a za tlaku
100 MPa a při teplotě 500 °C a tlaku 80 MPa
po dobu 1,5 hodiny a potom při teplotě
900 °C bez použití tlaku karbonizována v
inertní atmosféře po dobu 0,5 hodiny.

P ř í k l a d 5

2 g práškovitého polyakrylátu, obsahují-
cího karboran, ve kterém článek řetězce má
strukturní vzorec:

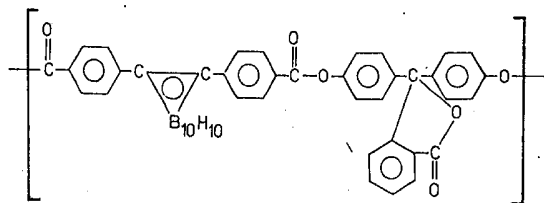
5



a který se získá polykondenzací 1,2-bis/4-oxyfenyl/-karboranu a isoftalyldichloridu při teplotě $\sim 45^\circ\text{C}$ v prostředí acetonu během 1 hodiny, se promíchává 1,0 až 1,5 minut ve vibračním mlýně s 8 g jemně dispergovaného grafitu. Připravená tvářecí hmota byla vystavena teplotnímu rozmezí 200 až 350°C a tlaku 100 MPa a za těchto podmínek lisována. Potom byla provedena karbonizace získaného výrobku při teplotách mezi 400 až 425°C a při tlaku 80 MPa, která probíhala po dobu 2 hodin.

P ř í k l a d 6

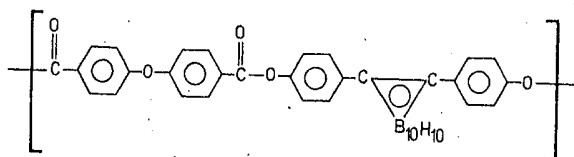
3 g jemně práškovitého polyakrylátu, obsahujícího karboran, ve kterém článek řetězce má strukturní vzorec:



a který se získá polykondenzací 1,2-bis/4-karboxyfenyl/-karborandichloridu a fenolftaleinu při teplotě 220°C v inertní atmosféře v prostředí α -chlornaftalenu, byly promíchávány 1,5 minut ve vibračním mlýně se 6 g jemně dispergovaného grafitu a 1 g práškovitého kysličníku mědi. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotě 200 až 300°C a při tlaku 100 MPa a potom při tlaku 80 MPa a teplotě 450°C karbonizována po dobu 1 hodiny.

P ř í k l a d 7

4 g práškovitého polyakrylátu, obsahujícího karboran, ve kterém článek řetězce má strukturní vzorec:

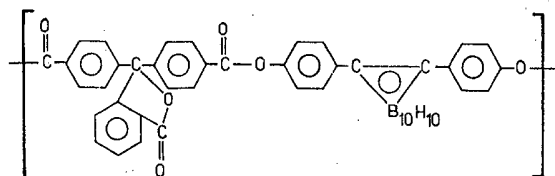


který byl získán nízkotepeľnou kondenzací 4,4'-dikarboxyfenyloxydichloridu a 1,2-bis/4-oxyfenyl/-karborandichloridem, probíhající při teplotě 45°C v prostředí acetonu a probíhající po dobu 1 hodiny, byly promíchávány 1,5 minuty ve vibračním mlýně se 4 g jemně dispergovaného bornitridu. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotách 200 až 250°C a při tlaku 100 MPa a při teplotě 450°C a za tlaku ~ 100 MPa po dobu 1 hodiny karbonizována.

P ř í k l a d 8

2 g práškovitého polyakrylátu, obsahujícího karboran, ve kterém článek řetězce má strukturní vzorec:

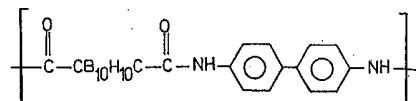
6



a který se vyrobí nízkotepeľnou polykondenzací 4,4'-difenylyftalidichloridu dikarboxylové kyseliny a 1,2-bis/4-oxyfenyl/-karborandichloridu, probíhající při 45°C v prostředí acetonu po dobu 1 hodiny, byl promícháván ve vibračním mlýně se 7 g jemně dispergovaného grafitu a 1 g práškovitého kysličníku mědi po dobu 1 až 1,5 minut až do získání homogenní tvářecí hmoty. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotách 250 až 300°C a při tlaku 100 MPa a potom při teplotě 450°C a tlaku 80 MPa po dobu 1 hodiny karbonizována.

P ř í k l a d 9

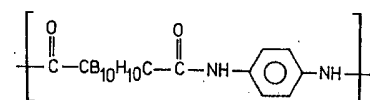
4 g práškovitého polyamidu, obsahujícího karboran, kde článek řetězce má strukturní vzorec:



a který byl připraven nízkotepeľnou polykondenzací dichloridu 1,7-karborandikarboxylové kyseliny a benzidinu, probíhající při teplotě místnosti v prostředí tetrahydrofuranu po dobu 1 hodiny, byly promíchávány 1,5 minuty ve vibračním mlýně se 16 g jemně dispergovaného grafitu. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotě 250°C a za tlaku 100 MPa. Vylisek byl podroben karbonizaci při tlaku 100 MPa a při teplotě 450°C po dobu 2 hodin a potom beztlakově v inertní atmosféře při teplotě 900°C po dobu 1 hodiny.

P ř í k l a d 10

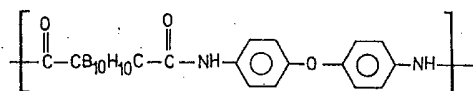
3 g práškovitého polyamidu, obsahujícího karboran, kde článek řetězce má strukturní vzorec:



a který byl získán nízkotepeľnou polykondenzací dichloridu 1,7-karborandikarboxylové kyseliny a p-fenyldiaminu, probíhající při teplotě místnosti v prostředí tetrahydrofuranu po dobu 1 hodiny, bylo promícháváno 1,5 minuty ve vibračním mlýně se 6 g jemně dispergovaného grafitu a 1 g práškovitého kysličníku mědi. Připravená homogenní tvářecí hmota byla lisována při teplotě 250°C a za tlaku 100 MPa a při teplotách mezi 450 až 500°C a při tlaku 80 MPa karbonizována po dobu 1 hodiny a potom beztlakově v inertní atmosféře při teplotě 900°C po dobu 1 hodiny.

P ř í k l a d 11

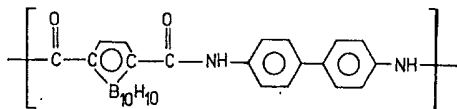
4 g práškovitého polyamidu, obsahujícího karboran, kde článek řetězce má strukturní vzorec:



a který byl získán nízkotepeľnou polykondenzací dichloridu 1,7-dikarbové kyseliny a 4,4'-diamindifenyloxyd probíhající při teplotě místnosti v prostředí tetrahydrofuranu, byly promíchávány 1,5 minuty ve vibračním mlýně s 5 g jemně dispergovaného bornitridu a 1 g práškovitého kysličníku mědi. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotě 250 °C a tlaku 100 MPa a karbonizována při teplotě 450 °C a tlaku 100 MPa po dobu 2 hodin.

P ř í k l a d 12

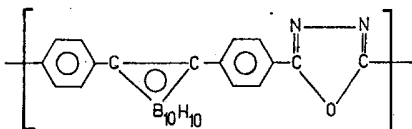
4 g práškovitého polyamidu, obsahujícího karboran, kde článek řetězce má strukturní vzorec:



a který se získá nízkotepeľnou polykondenzací dichloridu 1,12-karborandikarboxylové kyseliny a benzidinu, probíhající při teplotě místnosti v prostředí tetrahydrofuranu po dobu 1 hodiny, byly promíchávány 1,5 minuty ve vibračním mlýně se 4 g jemně dispergovaného grafitu až do získání homogenní tvářecí hmoty. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotě 250 °C a při tlaku 100 MPa a karbonizována při teplotě 450 °C a při tlaku 100 MPa po dobu 2 hodin.

P ř í k l a d 13

Pro získání tvářecí hmoty pro kluzný materiál se používal poly-1,3,4-oxadiazol, obsahující karboran, kde článek řetězce měl strukturní vzorec:



a který se získal vysokotepeľnou polykondenzací 1,2-bis-/4-karboxyfenyl/-karborandichloridu a hydrazinfosfátu $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, probíhající při vysoké teplotě v polyfosforečné kyselině. Shora uvedený práškovitý polyoxadiazol, obsahující karboran byl v množství 2 g 1,5 až 2 minuty promícháván ve vibračním mlýně se 6 g jemně dispergovaného bornitridu a 2 g práškovitého kysličníku mědi. Připravená homogenní tvářecí hmota byla lisována při teplotě 320 °C a za tlaku 100 MPa a při teplotě 450 °C a tlaku 100 MPa po dobu 2 hodin karbonizována.

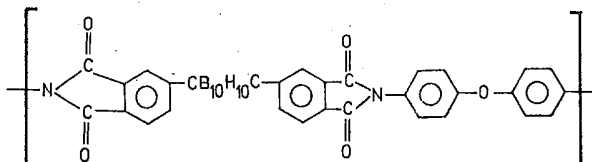
P ř í k l a d 14

4 g práškovitého polyoxadiazolu, obsahujícího karboran podle příkladu 13 byly promíchávány ve vibračním mlýně 1,5 až 2 minuty

ty se 6 g jemně dispergovaného grafitu až do získání homogenní tvářecí hmoty. Připravená tvářecí hmota byla lisována při teplotě ~320 °C a za tlaku 80 MPa a při teplotě 450 °C a tlaku 60 MPa po dobu 2 hodin karbonizována.

P ř í k l a d 15

Pro získání tvářecí hmoty pro kluzný materiál se použil polyimid, obsahující karboran, kde člen řetězce měl strukturní vzorec:



a který byl získán nízkotepeľnou dvoustupňovou polykondenzací dichloridu 1,7-bis-/3,4-dikarboxyfenyl/-karboranu a 4,4'-diaminodifenyloxyd. První stupeň byl prováděn při teplotě místnosti v N,N-dimethylacetamidu, zatímco druhý stupeň představovala polycyclizace, která byla provedena dehydratačním mícháním.

2 g práškovitého polyimidu, připraveného shora popsaným způsobem, byly promíchávány 1,5 minuty ve vibračním mlýně s 8 g práškovitého grafitu. Připravená homogenní tvářecí hmota byla lisována při teplotě 350 °C a za tlaku 100 MPa a při teplotě 500 °C a tlaku 100 MPa po dobu 2 hodin karbonizována.

P ř í k l a d 16

2 g práškovitého polyimidu, obsahujícího karboran, podle příkladu 15 byly promíchávány ve vibračním mlýně 1,5 minuty se 16 g jemně dispergovaného grafitu a 2 g práškovitého kysličníku mědi. Připravená homogenní tvářecí hmota byla lisována při teplotě 350 °C a za tlaku 100 MPa a při teplotě 500 °C a za tlaku 100 MPa po dobu 2 hodin karbonizována.

Výrobky z kluzného materiálu, který byl získán podle příkladu 1 až 16, jsou monolitické dílce, které jsou vytvořeny ve tvaru pouzder, kluznic a jiných dílců různé konfigurace. Jestliže je to nutné, jsou dílce vyztuženy a mechanicky opracovávány až do získání potřebných rozměrů.

Výrobky z kluzného materiálu podle příkladů 1 až 16 vykazují při svém použití ve stavebních dílcích se suchým třením /v závislosti na vnějších podmínkách opracování stavebních dílců/ součinitel tření, který se pohybuje v rozmezí od 0,04 do 0,16. Obzvláštní předností těchto výrobků je jejich schopnost použití bez jakéhokoliv obrábění, a to při uspokojující odolnosti vůči opotřebení v extrémních teplotních oblastech 350 až 500 °C.

Kluzný materiál, získaný podle příkladů 1 až 16, má velkou pevnost. Tak například jeho pevnost v tlaku činí více než 50 MPa a v ojedinělých případech může dosáhnout až 200 MPa.

P Ř E D M Ě T V Ý N Á L E Z U

Tvářecí hmota pro výrobu kluzného konstrukčního materiálu, sestávající z polymerního pojidla a tuhých maziv odolných vůči teple jako plniv, vyznačující se tím, že jako polymerní pojidlo obsahuje 10 až 50 % polymerů ze skupiny polyesterů, polyamidů,

polyimidů nebo polyoxadiazolů obsahujících karboran, vztaženo na celkovou hmotnost tvářecí hmoty, a popřípadě obsahuje vedle tuhých maziv jako další plnivo 10 až 30 % kysličníku kovu, například kysličníku mědi, vztaženo na hmotnost tuhých maziv.