



(51) МПК

C08J 5/16 (2006.01)*C08K 3/08* (2006.01)*C08K 3/10* (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012146929/05, 30.10.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.10.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.10.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2014 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2295546 C1, 20.03.2007. RU 2153107 C1, 20.07.2000. RU 2278878 C1, 27.06.2006. RU 2307130C1, 27.09.2007. SU 770127 A1, 27.01.1996. US 20080187260 A1, 07.08.2008. WO 2007033709 A1, 29.03.2007. US 7827871 B2, 09.11.2010

Адрес для переписки:

191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49,
ФГУП ЦНИИ КМ "Прометей", генеральному
директору института А.С. Орыщенко

(72) Автор(ы):

Бахарева Виктория Ефимовна (RU),
Лишевич Игорь Валерьевич (RU),
Саргсян Артем Самвелович (RU),
Анисимов Андрей Валентинович (RU),
Симина Валентина Николаевна (RU),
Лобынцева Ирина Владимировна (RU),
Блышко Ирина Валентиновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности
и торговли РФ (Минпромторг России) (RU)

(54) АНТИФРИКЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к наполненным полимерным материалам, в частности к материалам на основе углеродного тканого армирующего материала и эпоксидного термореактивного полимерного связующего. Антифрикционный материал включает углеродную ткань из волокон с фиксированным размером кристаллитов по базисной плоскости и толщиной пакета с фиксированным числом базисных плоскостей, пропитанную композицией эпоксидной смолы, металлического порошка олова или оловянного баббита дисперсностью 5-100 мкм, дисульфида молибдена дисперсностью

0,6-0,7 мкм, взятого в соотношении к металлическому порошку 1:2. Компоненты материала взяты в соотношении (мас.%): углеродная ткань 46,3-56,6, эпоксидная смола 37,8-46,3, порошок олова или оловянного баббита 3,8-4,9, дисульфид молибдена 1,9-2,45, при этом суммарное содержание металлического порошка и дисульфида молибдена составляет 5,7-7,35 мас.%. Изобретение позволяет повысить прочность материала при сжатии, модуль упругости, снижения интенсивности изнашивания для деталей трения. 1 табл., 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08J 5/16 (2006.01)*C08K* 3/08 (2006.01)*C08K* 3/10 (2006.01)*B82B* 1/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012146929/05, 30.10.2012

(24) Effective date for property rights:
30.10.2012

Priority:

(22) Date of filing: 30.10.2012

(43) Application published: 10.05.2014 Bull. № 13

(45) Date of publication: 27.08.2014 Bull. № 24

Mail address:

191015, Sankt-Peterburg, ul. Shpalernaja, 49, FGUP
TsNII KM "Prometej", general'nomu direktoru
instituta A.S. Oryshchenko

(72) Inventor(s):

Bakhareva Viktorija Efimovna (RU),
Lishevich Igor' Valer'evich (RU),
Sargsjan Artem Samvelovich (RU),
Anisimov Andrej Valentinovich (RU),
Simina Valentina Nikolaevna (RU),
Lobyntseva Irina Vladimirovna (RU),
Blyshko Irina Valentinovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i
torgovli RF (Minpromtorg Rossii) (RU)

(54) **ANTIFRICTION COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to filled polymer materials, in particular to materials, based on carbon woven reinforcing material and epoxy thermoreactive polymer binder. Antifriction material includes carbon fabric from fibres with fixed size of crystals on basal plane and thickness of packet with fixed number of basal planes, soaked with composition of epoxy resin, metal powder of tin or tin babbitt with dispersity 5-100 mcm, molybdenum disulphide with dispersity 0.6-0.7

mcm, taken in ratio to metal powder 1:2. Components of material are taken in ratio (wt %): carbon fabric 46.3-56.6, epoxy resin 37.8-46.3, tin or tin babbitt powder 3.8-4.9, molybdenum disulphide 1.9-2.45, with the total content of metal powder and molybdenum disulphide constituting 5.7-7.35 wt %.

EFFECT: invention makes it possible to increase compression strength of material, modulus of elasticity, reduction of wearing intensity for friction components.

1 tbl, 9 ex

Предлагаемое изобретение относится к наполненным полимерным композициям, в частности к полимерным композициям на основе углеродного тканого армирующего материала и эпоксидного (термореактивного) полимерного связующего.

5 Указанная композиция предназначена для изготовления тяжело нагруженных тихоходных изделий антифрикционного назначения, работающих в воде в экстремальных условиях при совместном действии максимальных гидростатических давлений (до 120 МПа), контактных давлений, действующих в узле трения до 100 МПа (кратковременно до 200 МПа) в паре с контртелами, изготовленными из титановых сплавов, например, для подшипников рулей глубоководных аппаратов.

10 Известна антифрикционная композиция, включающая углеродную ткань и полимерное термореактивное связующее, в частности эпоксидную смолу [RU №2153107, МПК C08L 63/00, 2000]. Углеродная ткань имеет средний размер кристаллитов по базисной плоскости 3,0-6,0 нм и толщину базисных плоскостей 1,0-4,0 нм. Данная композиция обладает высокой прочностью, износостойкостью при трении в воде по контртелам из титановых сплавов и успешно применяется в судостроении.

Недостатком указанной композиции является ее неработоспособность при эксплуатации в экстремальных условиях - при гидростатических давлениях более 60 МПа, контактных давлениях в узле трения более 65 МПа, - по контртелам из титановых сплавов.

20 Наиболее близкой по совокупности существенных признаков к заявляемой композиции является антифрикционная композиция, включающая углеродную ткань с волокном со средним размером кристаллитов по базисной плоскости 3,0-6,0 нм и толщиной пакета базисных плоскостей 1,0-4,0 нм и полимерное термореактивное связующее на основе фенолформальдегидной смолы и олеиновой кислоты, отличающаяся тем, что дополнительно содержит 5-10% от массы композиции порошка олова или оловянного баббита дисперсностью 5-100 мкм [RU №2295546, МПК C08J 5/16, 2007].

Композиция имеет более низкий коэффициент трения в воде при сохранении высокой прочности и износостойкости при работе по контртелам различной твердости, особенно по нержавеющей стали.

30 Недостатками композиции являются её недостаточная механическая прочность при сжатии, низкий модуль упругости, высокая интенсивность изнашивания, что приводит к неработоспособности композиции при эксплуатации в экстремальных условиях - при гидростатических давлениях более 60 МПа, контактных давлениях в узле трения более 65 МПа, - по контртелам из титановых сплавов.

Технический результат, на достижение которого направлено заявляемое изобретение, заключается в значительном повышении механической прочности композиции при сжатии, модуля упругости, снижении интенсивности изнашивания для деталей трения, работающих на водяной смазке по контртелам из титановых сплавов, которые позволят композиции работать в указанных выше экстремальных условиях.

40 Поставленная цель достигается тем, что антифрикционная композиция, включающая тканый армирующий материал из углеродных волокон, полимерное термореактивное связующее и порошок олова или оловянного баббита дисперсностью 5-100 мкм, согласно изобретению в качестве тканого армирующего материала включает углеродную ткань со средним размером кристаллитов по базисной плоскости 13-15 нм и толщиной пакета базисных плоскостей 5-7 нм, и дополнительно композиция содержит дисульфид молибдена дисперсностью 0,6-0,7 мкм, взятый в соотношении к металлическому порошку 1:2, причем в качестве полимерного термореактивного связующего композиция включает

эпоксидную смолу, при следующем соотношении компонентов (масс.%):

углеродная ткань	46,3-56,6
полимерное терморепактивное связующее	37,8-46,3
металлический порошок олова или оловянного баббита	3,7-4,9
дисульфид молибдена	1,9-2,5

при этом суммарное содержание металлического порошка и дисульфида молибдена должно быть в пределах 5,6-7,4 масс.%.

В качестве связующих заявляемая композиция содержит вещества, выпускаемые промышленностью, а именно хлорсодержащий полиглидиларилена-диаминоалкан по ТУ 2225-607-11131395-2003, дихлордиаминодифенилметан по ТУ6-14-980-84 и ускоритель - резорцин по ГОСТ 9970-74.

В качестве металлических порошков композиция содержит порошкообразный оловянный баббит марки Б-83 (ТУ 1792-051-407-076-72-2003) с дисперсностью 5-100 мкм, порошок олова марки ПО-1 (ГОСТ 9723-73) с дисперсностью 5-100 мкм и порошкообразный дисульфид молибдена марки ДМИ-7 (ТУ 48-19-133-90) с дисперсностью 0,6-0,7 мкм.

Углеродная ткань, используемая в заявляемой композиции, изготавливается из углеродных нитей, полученных графитизацией полиакрилонитрильных нитей, по технологии, разработанной ХК «Композит». По данным рентгенографического исследования на дифрактографе ДРОН-1,5 полученная углеродная ткань имеет следующие характеристики: средний размер кристаллитов по базисной плоскости 13-15 нм и толщину пакета базисных плоскостей 5-7 нм.

Далее изобретение иллюстрируется примерами, но не ограничено ими.

Пример 1.

Для получения антифрикционной композиции взята углеродная ткань с размером базисной плоскости вдоль оси кристаллита L_a - 13 нм и толщиной пакета базисных плоскостей L_c - 5 нм. Прочность волокон составляет 4,0 ГПа. Модуль упругости волокна - 250 ГПа.

В реактор загружают 28,4 кг хлорсодержащего полиглицидил-ариленадиаминометана (ТУ 2225-607-11131395-2003), нагретого до 70°C, и 21,5 кг ацетона, содержимое реактора перемешивают в течение 15 мин до полного растворения. Затем в реактор загружают 17 кг дихлордиаминодифенилметана (содержание хлора в связующем 20 масс.ч. на 100 масс.ч. полимера). В смесь вводят 0,9 кг ускорителя отверждения - резорцина, 4,9 кг порошкообразного баббита Б-83 и 2,5 кг порошкообразного дисульфида молибдена марки ДМИ-7, перемешивают 20 мин.

Пропитку опытной углеродной ткани (46,3 кг) производят на вертикальной пропиточной машине марки УПСТ-1000М, производства Савеловского машиностроительного завода Московская обл. Машина снабжена ультразвуковой ванной марки УЗВ 50/200 МК, в которой суспензия перемешивается с помощью ультразвука. Из полученной антифрикционной композиции методом горячего прессования при температуре 150-160°C и давлении 5 МПа изготавливают образцы. Время выдержки при температуре прессования составляло 3 часа. Полученную антифрикционную композицию исследовали на износостойкость, которую определяли как изменение толщины образца на км пути трения при контактном давлении 100 МПа, скорости скольжения 0,05 м/с на специально сконструированном стенде для испытаний в экстремальных условиях при смазке водой по контртелу - титановому сплаву с оксидированием.

Были определены также прочностные и упругие характеристики полученной композиции:

- разрушающее напряжение при сжатии параллельно слоям, МПа, по ГОСТ 23803-79;

5 - модуль упругости при изгибе, МПа, по ГОСТ 23805-79 объемное изменение размеров в воде после выдержки образцов размерами 50×50×5 мм в воде при температуре 20°С в течение 1 года, об.%.
 Состав композиции, характеристики используемой углеродной ткани, физико-механические и триботехнические свойства композиции приведены в таблице.

10 Состав композиции, характеристики используемой углеродной ткани, физико-механические и триботехнические свойства композиции приведены в таблице.

Примеры 2, 3

Антифрикционная композиция получена, как в примере 1, состав композиции и характеристики используемой углеродной ткани приведены в таблице.

Примеры 4-6

15 Антифрикционные композиции получены, как в примере 1, но вместо баббита использован порошок олова.

Примеры 7-9 (контрольные)

20 Антифрикционные композиции получены с опытной тканью с характеристиками, как в примере 2, при соотношении углеродная ткань: терморезистивное связующее, как в примере 2, но в составе 4_к нет дополнительных порошкообразных наполнителей, в составе 5_к в качестве дополнительного наполнителя введен только баббит Б-83, а в составе 6_к в качестве дополнительного наполнителя введен только дисульфид молибдена (MoS₂).

25 Контрольные примеры показывают, что в отсутствие дополнительных наполнителей композиция неработоспособна по контртелам из титановых сплавов (пример 4к), так же как и композиция, содержащая в качестве наполнителя только дисульфид молибдена (MoS₂) (пример 6к). Композиция, содержащая в качестве наполнителя только баббит Б-83 без дисульфида молибдена, работоспособна, но имеет интенсивность изнашивания в 20 раз выше, чем у заявляемой композиции.

30 Только сочетание всех параметров, а именно характеристик углеродной ткани и смешанного наполнителя приводит к получению композиции, работоспособной в экстремальных условиях.

35 Таблица
 Состав и физико-механические и триботехнические характеристики антифрикционных композиций

Показатель	Пример										
	1	2	3	4	5	6	Контрольные			Прото- т и п 10к	
							7к	8к	9к		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Содержание компонентов, масс. %:											
40 - полимерное связующее	46,3	46,3	37,8	46,3	46,3	37,8	45,0	46,3	46,3	45,0	
- углеродная ткань опытная	46,3	47,7	56,6	46,3	47,8	56,6	55,0	47,7	47,7	-	
- углеродная ткань низко модульная (по прототипу)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55,0	
- содержание баббита Б-83 в пропитанной ткани, %	4,9	4,0	3,7	-	-	-	-	6	-	-	
45 - содержание олова II в пропитанной ткани, %	-	-	-	4,9	4,0	3,7	-	-	-	-	
- содержание дисульфида молибдена (MoS ₂) в пропитанной ткани, %	2,5	2,0	1,9	2,5	2,0	1,9	-	-	6	-	
- содержание никеля в пропитанной ткани, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	

	Характеристика углеродной ткани:										
	- размер кристаллитов по базисной плоскости, L _c , нм	13	13,7	15	13	13,7	15	13,7	13,7	13,7	4,5
	- толщина пакета базисных плоскостей, L _c , нм	5	5,8	7,0	5	5,8	7,0	5,8	5,8	5,8	2,5
5	- прочность углеродного волокна, ГПа	4,0	4,5	5,0	4,0	4,5	5,0	4,5	4,5	4,5	1,7
	- модуль упругости волокна, ГПа	250	265	270	250	265	270	265	265	265	80
	Свойства композиции:										
	интенсивность изнашивания, мкм/км пути трения (при 100 МПа в воде)	1,1	1,0	1,2	1,2	1,2	1,5	неработоспособна	21	неработоспособна	25
10	- разрушающее напряжение при сжатии параллельно слоям, МПа	490	530	510	495	505	500	530	500	500	250
	- объемное изменение размеров, % в воде при температуре 20°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	- модуль упругости, ГПа	55	60	62	57	61	62	48	52	45	15

Формула изобретения

15 Антифрикционный материал, включающий армирующую углеродную ткань, состоящую из волокон с фиксированным размером кристаллитов по базисной плоскости и толщиной пакета с фиксированным числом базисных плоскостей, пропитанную композицией полимерного термореактивного связующего, и металлический порошок олова или оловянного баббита дисперсностью 5-100 мкм, отличающийся тем, что

20 армирующая углеродная ткань состоит из волокон со средним размером кристаллитов по базисной плоскости 13-15 нм и толщиной пакета базисных плоскостей 5-7 нм, и композиция для пропитки дополнительно содержит дисульфид молибдена дисперсностью 0,6-0,7 мкм, взятый в соотношении к металлическому порошку 1:2, при этом в качестве термореактивного связующего композиция для пропитки содержит эпоксидную смолу

25 при следующем соотношении компонентов материала, мас. %:

углеродная ткань	46,3-56,6
полимерное термореактивное связующее	37,8-46,3
металлический порошок олова или оловянного баббита	3,8-4,9
дисульфид молибдена	1,9-2,45

30 при этом суммарное содержание металлического порошка и дисульфида молибдена составляет 5,7-7,35 мас. %.

35

40

45