



М.И. Зубрицкий

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Рассматривается проблема долговечности уплотнительных узлов изделий машиностроения. Механические свойства материалов при растяжении исследовали на разрывных машинах ZD-10/90 и ZP-40. Модуль упругости при сжатии определяли на установке ПТБ1-1Ж. Исследование микротвёрдости осуществляли с помощью прибора ПМТ-3. Исследования термомеханических свойств проводили на приборе для испытания пластмасс на теплостойкость моделей ПТБ1-1Ж и ПТБ1-2Ж. Фрикционные



характеристики разрабатываемых полимерных материалов (коэффициент трения, скорость изнашивания, температура в зоне трения) изучали на серийно выпускаемых машинах типа СМЦ-2, а также на разработанных и изготовленных установках ИС-2, работающих по схеме вал-частичный вкладыш, и АЕ-5 торцевого трения. Установлено, что перспективным методом улучшения свойств термопластичных полимеров является радиационное модифицирование.

Широкое использование изделий машиностроения в различных областях народного хозяйства выдвигает в ряд важнейших проблему долговечности их уплотнительных узлов. Поставленная проблема решается двумя путями: усовершенствованием конструкций герметизирующих систем, а также использованием новых и совершенствованием свойств известных машиностроительных материалов. В настоящее время широкое применение в качестве материалов для уплотнений находят материалы на основе полимерных материалов. Однако эти материалы не всегда обеспечивают заданную долговечность и надежность машин и механизмов. Часто отказ уплотнительных элементов происходит из-за низкой теплостойкости, интенсивного атмосферного старения, низкой абразивостойкости, высокой интенсивности изнашивания и других неудовлетворительных технико-экономических показателей используемых материалов. Они должны сочетать в себе зачастую противоречивые свойства: пластичность и формоустойчивость, деформативность и износостойкость и др. Сочетание всего комплекса требуемых свойств в одном материале невозможно. Поэтому исследователи и конструкторы улучшают свойства используемых материалов, применяя материаловедческие и конструкционные методы.

Одним из материаловедческих путей решения поставленной проблемы является расширение номенклатуры герметизирующих материалов за счет использования широкого класса полимеров. Наиболее широко распространенными полимерами являются термопласты. Это объясняется простотой и технологичностью их переработки и достаточно высокими эксплуатационными свойствами [1].

Перспективным методом улучшения свойств термопластичных полимеров является радиационное модифицирование. В Республике Беларусь исследования и разработки в области радиационного материаловедения полимеров и радиационной технологии модифицирования полимерных материалов и изделий осуществляются в ряде научных центров и на некоторых промышленных предприятиях. В Институте физико-химических проблем Белгосуниверситета (г. Минск), Институте радиационных физико-химических проблем НАНБ (пос. Сосны), Институте механики металлополимерных систем НАНБ (г. Гомель) изучают различные аспекты поведения полимерных материалов и изделий из них в поле ионизирующих излучений. При этом оценивается эффект воздействия радиационных излучений как на комплекс технологических, так и на совокупность эксплуатационных характеристик различных полимерных материалов, представляющих собой порошки, аэрозоли, пленки, блоки и т. п.

Следует отметить, что радиационной обработке подвергают преимущественно термопласты, такие, как полиолефины и поливинилиденфторид (ПВДФ). Однако в настоящее время в литературе недостаточно сведений по влиянию ионизирующих излучений на такие свойства термопластов, как фрикционные, тепловое расширение и др. Особенно остро ощущается недостаток информации, касающейся поливинилиденфторида. В частности, недостаточно изучен вопрос об изменении структуры поливинилиденфторида под действием ионизирующих излучений и ее влияние на его эксплуатационные свойства, в том числе обеспечивающие герметизирующую способность



уплотнений. Все это сдерживает широкое использование радиационно-модифицированного поливинилиденфторида в машиностроении.

Механические свойства материалов при растяжении исследовали на разрывных машинах ZD-10/90 и ZP-40. Машина ZP-40 позволяет испытывать плёночные образцы в виде двухсторонних лопаток с длиной и шириной рабочей части 10 и 2 мм соответственно в диапазоне нагрузок 0–400 Н и скоростей 0,05–15,0 мм/с. Точность измерения усилия составляет 1%. Установка позволяет измерять удлинение до 0,25 м при точности испытаний ± 0.05 мм. Установка ZD-10/90 позволяет испытывать блочные образцы в виде двухсторонних лопаток второго типа по ГОСТ 11262-76 с толщиной рабочей части 3 мм при регулируемой скорости перемещения зажимов. В соответствии с ГОСТ 11262-76 при испытаниях на растяжение фиксировали предел текучести σ_t , разрушающее напряжение σ_p , а также относительное удлинение при разрыве E . Прочностные показатели рассчитывали по отношению соответствующих сил к первоначальному сечению образца. Температурные исследования прочностных свойств проводили на разрывной машине, оборудованной термокамерой [2].

Изгиб статический определяли по ГОСТ 4648-71 по трёхточечной схеме с центральным нагружением стеклоармированных образцов на основе термопластов с размерами 100x10x4 мм на установке ZD-4.

Модуль упругости при сжатии определяли на установке ПТБ1-1Ж и цилиндрических образцах высотой $8 \pm 0,02$ мм и диаметром 5,5 мм, располагаемых между опорными плоскостями с параллельностью не более 0,03 мм и совпадением их продольной оси с направлением действия силы. Измерение деформации производили с помощью индикатора часового типа. После обмера образцов проводили их трёхкратное нагружение и разгрузку до относительной деформации 0,5% [3].

Испытания на ударный изгиб осуществляют по ГОСТ 4647-69 (по методу Шарпи) при двухопорном изгибе на образцах с прямоугольным надрезом и размерами 120x15x10 и 50x6x4. Надрез должен занимать 1/3 площади поперечного сечения и наноситься вдоль наибольшего размера поперечного сечения. Испытания проводят на маятниковых копрах при скорости от 3 до 4 м/с. Малые образцы исследовали при скоростях 2,9–3,0 м/с, что соответствует запасам энергии от 0,5 до 5,0 Дж. Скорость 3,8–4,0 м/с установлена для больших образцов и маятников с запасом энергии свыше 5,0 Дж. В соответствии с запасом энергии маятника нормируются потери энергии маятником, которые ниже 0,5 Дж составляют 2%, выше 5,0 Дж – 0,5%, а для остальных диапазонов принимаются равными 1%. Запас энергии маятника выбирают таким образом, чтобы работа разрушения составляла не менее 10% и не более 80% его запаса энергии.

Исследование микротвёрдости осуществляли с помощью прибора ПМТ-3. В процессе измерения определяли величину отпечатка алмазной пирамиды. Усилие нагружения составляло 0,5 Н при продолжительности воздействия 15 с, затем нагрузку снимали и после выдержки в течение 30 с производили измерение.

Исследования термомеханических свойств проводили на приборе для испытания пластмасс на теплостойкость моделей ПТБ1-1Ж и ПТБ1-2Ж. Подобные установки предназначены для испытания полимерных материалов на изгиб, сжатие и пенетрацию, а также для определения теплостойкости в жидкой среде (силиконовое масло) в диапазоне температур от 323 до 473 К. Количество одновременно испытываемых образцов – 3, диапазон испытательных нагрузок от 0,98 до 49,05 Н с дискретностью нагружения 0,98 Н. Предел допускаемой относительной погрешности приложения испытательных нагрузок $\pm 2,5\%$. Абсолютная чувствительность механизма нагружения при максимальной нагрузке составляет 0,5 дел/Н. Диапазон измерения и записи деформации



от 0 до 2,0 мм при цене деления индикатора 0,002 мм и пределе допустимой погрешности измерения деформации $\pm 0,01$ мм. Скорость повышения температуры 50°C/ч и 120°C/ч . Потребляемая мощность не более 5 кВт [4].

Теплостойкость при изгибе определяли по ГОСТ 12021-75 на образцах с размерами $120 \times 15 \times 10$ и $50 \times 6 \times 4$ по трёхточечной схеме с приложением нагрузок 1,21; 4,85 и 13,05 Н по центру индентором с цилиндрическим закруглением радиусом $3 \pm 0,2$ мм. За величину теплостойкости при выбранной нагрузке принимали температуру достижения образцом прогиба 0,33 мм, измеряемого с помощью индикатора часового типа с ценой деления не более 0,01 мм. Для измерения температуры применяли ХК термопару с автоматическим потенциометром классом не ниже 0,25. Скорость нагрева составляла $\sim 8^\circ/\text{мин}$ [5].

Исследование теплового изменения линейных размеров полимерных материалов осуществляли по схеме испытаний на сжатие на цилиндрических образцах диаметром 5,5 мм и высотой $8 \pm 0,02$ мм и цилиндрическом индентере диаметром $10 \pm 0,5$ мм. По результатам измерений определяли величину относительного изменения размеров образца и строили зависимость этого параметра от температуры. Полученные зависимости использовали для вычисления коэффициента теплового линейного расширения при их аппроксимации экспоненциальной или линейной зависимостями. С целью изучения влияния состава, структурных особенностей, внутренних напряжений на характер изменения и величину размеров образцов проводили их многократный нагрев и охлаждение без снятия нагрузки. На этом же приборе исследовали ползучесть полимерных материалов. Для этого снимали зависимости относительного изменения размеров образцов от времени нагружения при постоянной температуре и нагрузке.

Фрикционные характеристики разрабатываемых полимерных материалов (коэффициент трения, скорость изнашивания, температура в зоне трения) изучали на серийно выпускаемых машинах типа СМЦ-2, а также на разработанных и изготовленных установках ИС-2, работающих по схеме вал-частичный вкладыш, и АЕ-5 торцевого трения.

Установка ИС-2 предназначена для испытания образцов в широком диапазоне нагрузок, скоростей и условий теплоотвода. Установка состоит из контртела в виде вала, по длине которого задаётся перепад температур, систем нагружения, записи и перемещения контртел, привода и термостатов, расположенных на оконечностях вала. В качестве привода использовали двигатель постоянного тока П22 У4 с блоком питания и управления, обеспечивающим плавное изменение скорости вращения в диапазоне 1–50 об/с при точности её поддержания 3%. Система нагружения установки ИС-2 представляет собой замкнутый контур, охватывающий цилиндрическое контртело [5], а испытываемые образцы находились внутри замкнутого контура, опираясь на вал. Нагружение системы осуществлялось упругим элементом. Такая схема позволяет существенно повысить стабильность работы узла трения и точность измерений. В данном случае происходит «перенос» биений, неизбежно возникающих между валом и контртелом, в систему записи силы трения, где их воздействие практически неощутимо вследствие того, что размер плеча при записи момента силы трения на несколько порядков превосходит их величину. Установка на нагружающем контуре индикатора часового типа позволяет измерять линейный износ.

Температуру в зоне трения фиксировали с помощью хромель-копелевых термпар, расположенных на расстоянии $(0,5-1,0) \times 10^3$ м от зоны трения или скользящих термпар с регистрацией показаний на самопишущем электронном потенциометре. Приработку испытываемых поверхностей осуществляли при минимальных значениях нагрузки



и скорости для данной установки. Контроль приработки осуществляли визуально по зеркалу прирабатываемой поверхности. Приработка считалась завершённой, если приработанная поверхность составляла не менее 80% от номинальной поверхности трения. После завершения приработки поверхность металлического контртела зачищали в течение 3×10^2 с, что обеспечивало шероховатость поверхности порядка $Ra = 0,05$ мкм. В процессе трения фиксировали коэффициент трения по соотношению нормально приложенной к образцу нагрузки и силы трения, определяемой динамометром, и температуру образца. В процессе испытаний измеряли линейный износ стрелочным индикатором, по окончании эксперимента определяли массовый износ на весах с точностью не менее $\pm 5 \times 10^{-8}$ кг. Интервал нагружения определяли исходя из условий эксперимента. В случае катастрофического роста температуры, коэффициента трения и износа заданные значения давления и скорости считали предельными для исследуемого материала.

Одной из современных тенденций является направленность на модифицирование термопластичных полимерных материалов с целью регулирования их структуры и свойств. В отличие от других твердых тел (например, ионных кристаллов), в которых при облучении обычно происходят радиационные повреждения, действие ионизирующего излучения на полимеры нередко приводит к улучшению их свойств. В настоящее время изделия из облученных полимеров производятся промышленностью многих стран (США, Японии, Франции, ФРГ и странах СНГ).

К настоящему времени основные положения радиационного модифицирования полиэтилена высокой (ПЭВП) и низкой (ПЭНГТ) плотности достаточно хорошо разработаны и применяются на практике. Однако недостаток в научно-технической литературе сведений материаловедческого характера, посвященных изучению механизмов радиационно-химических процессов в поливинилиденфториде, изучению кинетических параметров макромолекул и структурообразования в поверхностных слоях блочных и плёночных изделий, влиянию ионизирующих излучений на структуру и характеристики границы раздела в полимер-полимерных смесях, в которых поливинилиденфторид выступает в качестве одного из компонентов, затрудняют и ограничивают их эффективное использование в машиностроении.

Литература

1. Пикаев, А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития / А.К. Пикаев // Химия высоких энергий. – 2001. – Т. 35. – № 6. – С. 403–426.
2. Финкель, Э.Э. Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией / Э.Э. Финкель, Р.П. Брагинский. – Москва : Энергия, 1975. – 192 с.
3. Финкель, Э.Э. Радиационная технология в кабельной технике / Э.Э. Финкель. – Москва : Информэлектро, 1981. – 36 с.
4. Results and prospects of using radiation processing in electroinsulating and cable engineering. J.B. Peshkov, G.I. Meshchanov, E.E. Finkel e. a. // Radiat. Phys.Chem. – 1983. – V. 22, № 3–5. – P. 379–385.
5. Овечкина, Г.И. Анализ состояния и перспектив использования радиационно-модифицированных материалов в кабельных изделиях / Г.И. Овечкина, Г.П. Продон, Э.Э. Финкель // Электрическая изоляция кабелей и проводов : тез. докл. Всесоюзной конф. / ВНИИКП. – М., 1990. – С. 69–70.



Тезаурус

Механические свойства материалов характеризуют возможность их использования в изделиях, эксплуатируемых при воздействии механических нагрузок. Основными показателями таких свойств служат параметры прочности, твердость и триботехнические характеристики.

Герметизирующие материалы – композиции на основе полимеров и олигомеров, предназначенные для нанесения на болтовые, клепаные и другие соединения с целью обеспечения их непроницаемости.

Композиционные материалы – в широком смысле практически всякий современный материал представляет собой композицию, поскольку материалы редко используются в чистом виде. На современном этапе понятие композиционного материала должно удовлетворять следующим критериям: композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух разнообразных материалов с четкой границей раздела между этими компонентами (фазами); композиция должна обладать свойствами, которых не имеет никакой из ее компонентов в отдельности.

Полимерные материалы – высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химическими связями.

Полимерная матрица – основа для полимерных машиностроительных материалов.

Термопласты (*термопластичные полимеры*) при нагревании размягчаются и расплавляются, затем вновь затвердевают при охлаждении. Переход термопластов из одного физического состояния в другое может осуществляться неоднократно без изменения химического состава. Термопласты имеют линейную или разветвленную структуру молекул.

Радиационное модифицирование – изменения под действием ионизирующего излучения химического состава и строения микромолекул, а также структуры и физических свойств полимерных тел. Эффективность действия излучения на полимер определяется в основном поглощенной энергией излучения.

Полиолефины – высокомолекулярные соединения, образующиеся при гомо- или сополимеризации олефинов.

Поливинилиденфторид – кристаллический полимер белого цвета; для технических целей применяют поливинилиденфторид молекулярной массы выше 100000.

Резюме

Зубрицкий М.И. Исследование механических свойств герметизирующих композиционных материалов на полимерной матрице.

Рассматривается проблема долговечности уплотнительных узлов изделий машиностроения. Механические свойства материалов при растяжении исследовали на разрывных машинах ZD-10/90 и ZP-40. Модуль упругости при сжатии определяли на установке ПТБ1-1Ж. Исследование микротвёрдости осуществляли с помощью прибора ПМТ-3. Исследования термомеханических свойств проводили на приборе для испытания пластмасс на теплостойкость моделей ПТБ1-1Ж и ПТБ1-2Ж. Фрикционные характеристики разрабатываемых полимерных материалов (коэффициент трения, скорость изнашивания, температура в зоне трения) изучали на серийно выпускаемых машинах типа СМЦ-2, а также на разработанных и изготовленных установках ИС-2, работающих по схеме вал-частичный вкладыш, и АЕ-5 торцевого трения. Установлено, что перспективным методом улучшения свойств термопластичных полимеров является радиационное модифицирование.