



Wodne dyspersje polimerowe w materiałach ciernych*

Maria Rajkiewicz**

Agnieszka Mikołajska**

Adam Tarniowy***

Wodne dyspersje polimerowe butadienowo-akrylonitrylowe (XNBR) i butadienowo-styrenowe (XSBR) zastosowano w kompozytach polimerowych przeznaczonych do materiałów ciernych.

Słowa kluczowe: materiały cierne, kompozyty polimerowe

Hydrous polymer dispersions in frictional materials

The hydrous polymer dispersions of butadiene-acrylonitrile rubber XNBR and butadiene-styrene rubber XSBR were applied in polymer composites for the use in frictional materials.

Key words: frictional material, polymer composites

1. Wprowadzenie

Praca dotyczy zastosowania w materiałach ciernych karboksylowanych lateksów, które otrzymuje się przez kopolimeryzację butadienu-1,3 z akrylonitrylem lub styrenem i nienasyconymi kwasami organicznymi (w większości przypadków kwasem metakrylowym). Największe przemysłowe znaczenie zyskały lateksy XNBR i XSBR, ze względu na ich korzystne właściwości. Właściwości karboksylowych kopolimerów butadienowo-akrylonitrylowych zależą w znacznym stopniu od ilości związanego kwasu karboksylowego. Zwiększenie udziału grup karboksylowych powoduje m.in. wzrost wytrzymałości błon lateksowych na rozciąganie, zwiększenie adhezji do składników kompozytów, polepszenie mrozoodporności, pogorszenie wodoodporności. Wprowadzenie jednego lub więcej kwasów karboksylowych jako części układu komonomerowego nadaje tym kopolimerom cenne właściwości, takie jak: duża wytrzymałość niewulkanizowanych błon, doskonała adhezja do różnego rodzaju materiałów, poprawiona w stosunku do niekarboksylowych odporność chemiczna.

Karboksylowe lateksy butadienowo-styrenowe dzięki swojej stabilności, dobrej adhezji do włókien syntetycznych i naturalnych, zdolności przyjmowania dużej ilości napełniaczy mineralnych bez pogorszenia stabilności dyspersji, dobrej wytrzymałości i przyczepności wytworzonych powłok znajdują szerokie zastosowanie.

Opracowaniem technologii wodnych dyspersji polimerowych zajął się Oddział Zamiejskowy Kauczuków i Tworzyw Winytowych w Oświęcimiu. Technologia kompozytowych materiałów ciernych z uwzględnieniem czynników ekologicznych i ekono-

micznych została opracowana w Oddziale Zamiejskowym Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie w współpracy z firmą Frenoplast S.A.

Kompozytowe materiały cierne są układami heterofazowymi, w których elastomery stanowią fazę ciągłą tworzącą matrycę, która ma postać sieci przestrzennej spajającej pozostałe składniki kompozytu. Elastomery są również najbardziej wrażliwe na działanie wysokiej temperatury. W tego typu materiałach odgrywają one podwójną rolę: spajają pozostałe składniki kompozytu oraz nadają mu elastyczność.

W przypadku wykorzystania kompozytowych materiałów ciernych w okładzinach hamulcowych elastyczność, w związku z dużą powierzchnią okładziny, odpowiada za rzeczywisty kontakt cierny okładziny z tarczą hamulcową, który dodatkowo ulega zmianie pod wpływem temperatury. Dzieje się tak nie tylko wskutek zmiany właściwości wytrzymałościowych, ale i współczynnika Poissona [1] pod wpływem podwyższenia temperatury towarzyszącego hamowaniu. Im powierzchnia kontaktu jest większa, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo zaistnienia warunków sprzyjających lokalnym przegrzaniom, prowadzącym do pęknięć termicznych okładziny, powstawania okrężnego ognia oraz nadmiernego i najczęściej nierównomiernego zużycia okładzin. Ogranicza to również powstawanie miejscowych przegrzań i pęknięć termicznych tarczy, będących wynikiem niestabilności termosprężystej zogniskowanej [2]. Największe zmiany zachodzą w warstwie wierzchniej elementów pary cierniej, gdzie inicjowane jest zużycie trybologiczne. W węźle tarcia mamy również do czynienia ze zjawiskami trybochemicznymi, takimi jak np. migracja substancji małowczątkowych uwalnianych z kompozytu w podwyższonej temperaturze, które są zdolne do dyfuzji w głąb warstwy wierzchniej żeliwnej lub stalowej przeciwpróbki (tarczy hamulcowej) [3]. Nie mniej istotne z punktu widzenia właściwości ciernych okładziny są: wymiana masy między elementami pary cierniej, polegająca na przenoszeniu składnika polimerowego na metalową przeciwpróbkę i odwrotnie [4] oraz odpro-

* Referat wygłoszony na IX Konferencji OZ KiTW, 23-24.10.2008, Szczyrk

** IIMPiB – OZ EiTG Piastów

*** IIMPiB – OZ KiTW Oświęcim





wadzenie ciepła z okładziny hamulcowej [5]. Bardzo ważną rolę odgrywa morfologia układu, którą można kształtować na etapie przetwórstwa, a która poprzez swój wpływ na lepkosprężystość materiału – zależną od temperatury – decyduje o mechanizmach tarcia i zużycia kompozytu.

Uzyskanie optymalnej – ze względu na trwałość i parametry eksploatacyjne – morfologii układu wymaga odpowiedniego doboru zespołu sieciującego elastomer uwzględniającego odporność uzyskanego produktu na rewersję, gęstość usieciowania oraz jak najmniejszą ilość szkodliwych produktów ubocznych powstających podczas wulkanizacji i użytkowania, jak N-nitrozoaminy, dioksyny itp. [6, 7].

Odporność termiczną wulkanizatów oznacza się metodami termogravimetrii i różnicowej analizy termicznej, określając zmiany ich właściwości w wyniku ogrzewania w 300-400°C.

Uzyskanie odpowiednich właściwości wytrzymałościowych i dobrej wytrzymałości wulkanizatów na ścieranie wymaga wprowadzenia do mieszanki kauczukowej napełniaczy wzmacniających, takich jak sadza i krzemionka strącana. Ich działanie wzmacniające zależy między innymi od wielkości cząstek pierwotnych oraz obecności na powierzchni cząstek grup funkcyjnych, które decydują o strukturze tworzonych przez nie aglomeratów, wielkości i charakterze oddziaływań z kauczukiem użytym w postaci dyspersji, który również zawiera różne grupy funkcyjne (m. in. pochodzące z kwasu akrylowego, metakrylowego, itakonowego, estrów, amidów kwasów organicznych), wchodzące w interakcje z grupami funkcyjnymi napełniacza. Napełniacze powinny charakteryzować się odpowiednim stopniem rozdrobnienia, aby możliwe było uzyskanie wysokiego stopnia zdyspergowania w kauczuku.

Dużym zainteresowaniem cieszą się ostatnio nanonapełniacze, jak nanokrzemionka, interkalowane glinokrzemiany warstwowe czy nanorurki węglowe. Jednym z najczęściej stosowanych krzemianów warstwowych jest należący do grupy minerałów ilastych montmorylonit – uwodniony hydrokrzemian glinu stanowiący główny składnik bentonitu. Zbudowany jest ze struktur warstwowych SiO_4 (galerii), połączonych w nieskończone dwuwymiarowe sieci powiązane poprzez znajdujące się pomiędzy nimi kationy metali, tj. Na, K, Mg, Al, Ca i inne. Przez wymianę kationu metalu na objętościowe kationy organiczne tworzące kompleksy uzyskuje się rozsuniecie warstw napełniacza i uzyskanie wymiaru nanoskopowego. Jako czynnik interkalujący stosuje się najczęściej czwartorzędowe sole alkilamonioowe (z długimi łańcuchami alkilowymi) i aminokwasy, a modyfikację przeprowadza się zwykle na drodze wymiany jonowej [8,9]. Zwiększenie odległości pomiędzy galeriami ułatwia wnikanie makrocząstek dyspersji polimerowej w przestrzenie międzywarstwowe. Powinowactwo napełniacza do polimeru można zwiększyć przez modyfikację związkami organicznymi. Zakłada się, że zastosowanie interkalowanych organofilowych krzemianów warstwowych, dzięki ich lepszemu powinowactwu chemicznemu do polimeru, po-

zwoli na otrzymanie nanokompozytów elastomero- wych charakteryzujących się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi, większą odpornością termiczną, obniżoną palnością oraz pewnymi właściwościami barierowymi. Ostatnio pojawiły się doniesienia literaturowe na temat wpływu nanonapełniaczy na właściwości trybologiczne polimerów [10,11].

Wybrane dyspersje polimerowe wraz z odpowiednimi zespołami sieciującymi i zestawem napełniaczy zostały użyte do przygotowania kompozytowych materiałów ciernych. W celu zwiększenia adhezji dyspersji polimerowych do włókien i pozostałych proszkowych składników kompozytów zastosowano modyfikowane żywice fenolowo-formaldehdowe. Żywice tego typu pełnią w materiałach kompozytowych również funkcję substancji wzmacniających, tworząc dodatkowo sieć przestrzenną, wzajemnie przenikającą się z siecią elastomeru. Dodatek odpowiednich żywic nadaje materiałom wyższą wytrzymałość mechaniczną. Planuje się próby chemicznego związania dyspersji polimerowych z żywicami poprzez zastosowanie żywic modyfikowanych olejem CNSL [12] oraz zbadanie wpływu żywic modyfikowanych borem i/lub fosforem na poprawę odporności termicznej kompozytów.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Ze względu na złożony skład kompozytu, jak również szczególne wymagania eksploatacyjne konieczna jest odpowiednia modyfikacja właściwości kopolimeru w celu uzyskania optymalnych właściwości gotowego wyrobu. Najistotniejsze jest zapewnienie odpowiedniej adhezji na granicy faz polimer–napełniacz nieorganiczny.

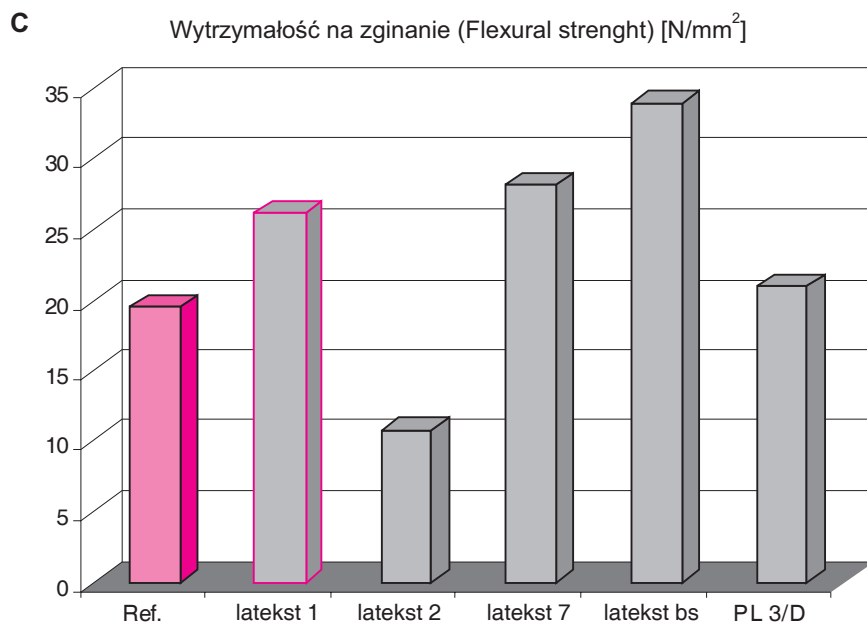
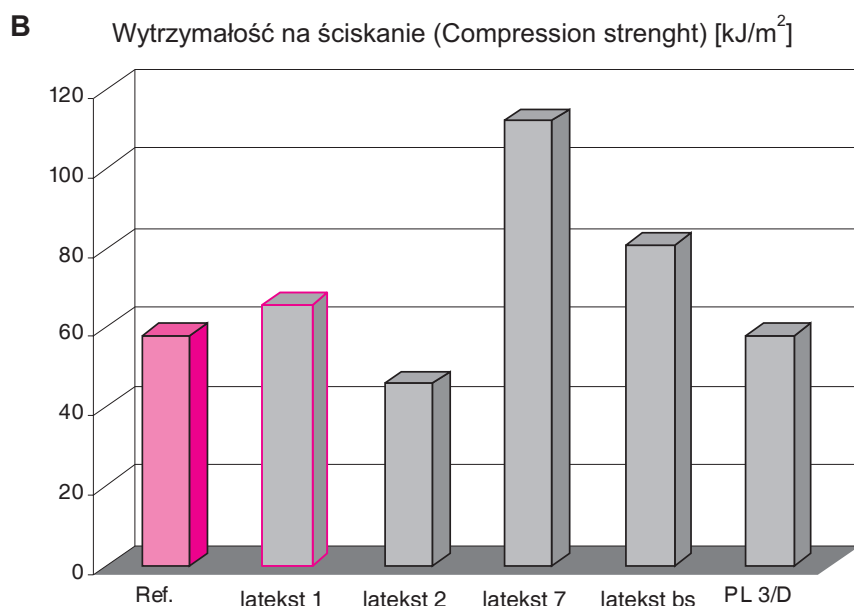
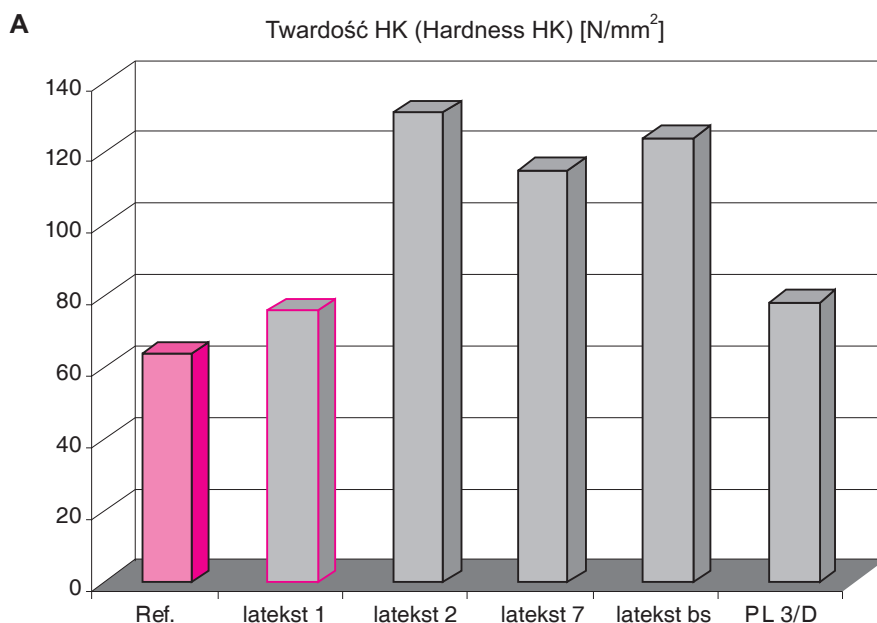
Ze względu na trudny do przewidzenia wpływ dodatkowego monomeru na przebieg polimeryzacji najefektywniejsze wydaje się funkcjonalizowanie lateksu po zakończeniu tego procesu. Jako środek funkcjonalizujący zastosowano żywicę melaminowo-formaldehdową Melaform WM-100 produkcji ZAK Kędzierzyn. Jako środki poprawiające reologię gotowych mieszanek wykorzystano polimeryczne regulatory lepkości (zagęstniki) na bazie pochodnych kwasu metakrylowego.

Lateksy XNBR i XSBR zastosowano w materiałach kompozytowych przeznaczonych do wyrobów ciernych (hamulców).

2.2. Metodyka badań

- Oznaczanie przebiegu wulkanizacji za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem R-100 wg PN-ISO 3417:98;
- Oznaczanie właściwości wytrzymałościowych kompozytów przy statycznym rozciąganiu wg PN-EN ISO-527);
- Oznaczanie twardości wg metody Shore'a (Aparat Zwick 7201) wg PN-80/C-04238;





Rys. 1. Właściwości mechaniczne kompozytów, gdzie:

Ref. – próbka referencyjna zawierająca kauczuk w postaci stałej

Lateks-1 – kompozyt z lateksem XNBR

Lateks-2 – kompozyt z lateksem XNBR (zawiera również grupy epoksydowe)

Lateks-7 – kompozyt z lateksem XNBR (dwukrotnie większa ilość grup karboksylowych niż w Lateksie-1)

Lateks bs – kompozyt z lateksem XSBR

PL 3/D – kompozyt z lateksem XNBR zawierającym żywicę WM100

Fig. 1. Mechanical properties of friction polymer composites:

Ref. – reference sample

Lateks-1 – composite with XNBR latex

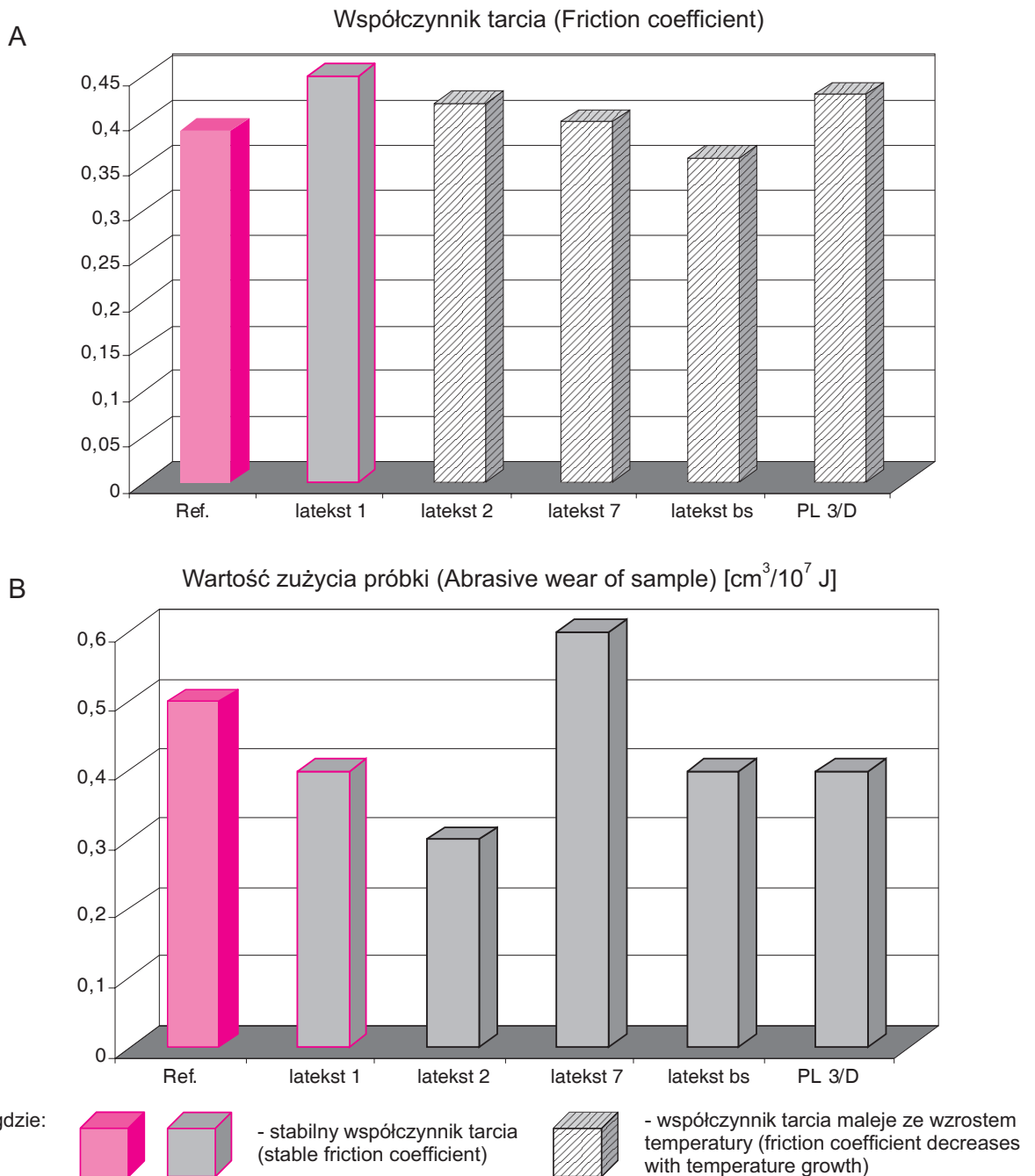
Lateks-2 – composite with XNBR latex (contain epoxide groups)

Lateks-7 – composite with XNBR latex (contain more carboxyl groups than Latex-1)

Lateks bs – composite with XSBR latex

PL3/D – composite with XNBR latex contain WM100 resin





Rys. 2. Wyniki badań cierno-zużyciowych na stanowisku BMC
 Fig. 2. Friction coefficient and abrasive wear tests results on the BMC stand

- Oznaczanie ścieralności za pomocą aparatu Schoppera-Schlobacha; z obracającym się bębniem cylindrycznym wg PN-ISO 4649:99;
- Badania trybologiczne materiałów ciernych na stanowisku BMC 15.

3. Wyniki badań

Wstępne wyniki badań zamieszczono w tabeli 1. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w postaci graficznej (rys. 1).

Wyniki badań cierno-zużyciowych przedstawiono w postaci graficznej na rys. 2.

4. Wnioski

Wykonano partię próbną okładzin ciernych w firmie Frenoplast S.A. i poddano je badaniom wytrzymałościowym oraz trybologicznym. Stwierdzono, że:

- Właściwości mechaniczne kompozytów zawierających wodne dyspersje polimerowe są porównywalne do właściwości próbki referencyjnej.
- W przypadku Lateksu 1 uzyskano stabilny współczynnik tarcia i stosunkowo niewielkie zużycie badanej próbki.
- Pozostałe otrzymane kompozyty wykazują widoczną skłonność do tzw. fadingu czyli spadku





Tabela 1. Właściwości fizyczne kompozytów zastosowanych w wyrobach ciernych
Table 1. Properties of friction polymer composites

Parametr	Jednostka	Próbka referencyjna	LATEKS-1	LATEKS-2	LATEKS BS 55	LATEKS PL 3/D	LATEKS 7
Gęstość	g/cm ³	2,42	2,37	2,13	2,33	2,15	2,12
Wytrzymałość na zginanie	N/mm ²	19,6	26,2	10,8	34	21	28,2
Twardość HK	N/mm ²	63,65	76	131	124	78,11	115
Udamość	kJ/m ²	8,7			3,2		
Wytrzymałość na ścinanie	N/mm ²	10,2			16,4	12,3	10,2
Wytrzymałość na ściskanie	kJ/m ²	58	66	46	81	58	112
Badania cierno zużyciowe (BMC 15 Pr.1 - włoski)	—	0,33-0,39	0,38-0,45	0,35-0,42	0,22-0,36	0,30-0,43	0,30-0,40
	cm ³ /10 ⁷	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,6
Współczynnik tarcia chwilowy		stabilny	stabilny	maleje ze wzrostem temp.	maleje ze wzrostem temp.	maleje ze wzrostem temp.	maleje ze wzrostem temp.

współczynnika tarcia wraz ze wzrostem temperatury.

- Zastosowanie wodnych dyspersji polimerowych otwiera nowe możliwości proekologicznej produkcji materiałów ciernych, dotychczas niestosowanej.
- Uzyskane wstępne wyniki badań stały się podstawą do opracowania projektu badawczo-rozwojowego, który został złożony we wrześniu br. w ramach VI Konkursu Projektów Rozwojowych w MNiSW (pozytywnie rozpatrzona część A wniosku).

Badania przeprowadzono w ramach projektu nr D08BN866 z działalności statutowej.

Literatura

1. Bieliński D., Ślusarski L., Morawiec J., Gałęski A., „Determination of the Poisson Ratio in Plymery Composites”, *Archiwum Nauki o Materiałach*, **20**, 155-166, 1999
2. Śmieszka S. F., „Hamulce tarczowe”, *Wyd. Instytutu Technologii i Eksploatacji, Gliwice-Radom*, 1998
3. Płaza S., „Fizykochemia procesów tribologicznych”, *Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź*, 1997
4. Polak A., „Przenoszenie materiału w łożysku ślizgowym stal-tworzywo sztuczne”, *Seria Mechanika – Monografia 233, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków*, 1998
5. Lawrowski Z., „Bezobsługowe łożyska ślizgowe”, *Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław*, 2001
6. Ismail H., „Effect of palm oil fatty acid additive (POFA) on curing characteristics and vulcanizate properties of silica filled natural rubber compounds”, *J. Elast. Plast.*, **32** (1), 33-45, 2000
7. Shaw D., „New curing agent from Bayer”, *Eur. Rubb. J.*, **182** (5), 25, 2000
8. Chin I-J., Thurn-Albrecht T., Kim H-CH, Russell T.P., *Polymer*, **42**, 5947, 2001
9. Pawlak A., Morawiec J., Piórkowska E., Gałęski A., „Polypropylene Nanocomposites-Preparation and Properties”, *Solid State Phenom.*, **94**, 335, 2003
10. Wang Q., Xue Q., Shen W., Zhang J., „The Friction and Wear Properties of Nanometer ZrO₂-Filled Polyetheretherketone”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 135, 1997
11. Yang L. Yu, S., Wang H., Xue Q., „An Investigation of the Friction and Wear Behaviors of Micrometer Copper Particle- and Nanometer Copper Particle-Filled Polyoxymethylene Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2404, 1999
12. Wasserman D., Dawson R., „Cashew nut-shell liquid. III. The cardol component of Indian cashew nut-shell liquid with reference to the liquid's vesicant activity”, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3675-3679, 1998

