

УДК 678.675

**О.П. Чигвинцева, И.В. Рула, Ю.В. Бойко***Днепровский государственный аграрно-экономический университет***ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

*Проведены сравнительные термические и трибологические исследования ароматических полиамидов фенилон С-1 и фенилон П. Изучены процессы термоокислительной деструкции полиамидных связующих. Исследовано влияние режимов эксплуатации на процессы трения и изнашивания полимеров. Показано, что ароматические полиамиды при работе в режиме трения без смазки имеют низкий коэффициент трения и высокую износостойкость.*

*Ключевые слова:* ароматический полиамид фенилон, термостойкость, коэффициент трения, интенсивность линейного изнашивания

**O.P. Chigvintseva, I.V. Rula, Yu.V. Boyko***Dnipro State University of Agriculture and Economics***STUDY OF THE THERMAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF AROMATIC POLYAMIDES PHENYLONE**

*Comparative thermal and tribological studies of aromatic polyamides phenylone C-1 and phenylone P have been carried out. Thermo-oxidative destruction processes of polyamide binders have been studied. It is established that phenylone C-1, has a higher heat resistance and begins to decompose at a temperature of 55°C higher than phenylone P.*

*The influence of operating modes on the processes of friction and wear of polymers is investigated. It was found that phenylone P is a more promising material according to tribotechnical characteristics. This polymer has a low coefficient of friction and minimal wear. It has been shown that aromatic polyamides have high tribotechnical characteristics when operating under friction conditions without lubrication and can work stably in friction units with the performance criterion  $PV \leq 0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$ .*

*Key words:* aromatic polyamide phenylone, heat resistance, friction coefficient, intensity of linear wear

**О.П. Чигвинцева, И.В. Рула, Ю.В. Бойко***Дніпровський державний аграрно-економічний університет***ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНИХ І ТРИБОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АРОМАТИЧНИХ ПОЛІАМІДІВ**

*Проведені порівняльні термічні і трибологічні дослідження ароматичних поліамідів фенілон С-1 і фенілон П. Вивчені процеси термоокиснювальної деструкції поліамідних в'язучих. Досліджений вплив режимів експлуатації на процеси тертя та зносу полімерів. Показано, що ароматичні поліаміди при роботі у режимі тертя без змащування мають низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість.*

*Ключові слова:* ароматичний поліамід фенілон, термостійкість, коефіцієнт тертя, інтенсивність лінійного зношування

Ароматические полиамиды фенилоны относятся к числу полярных соединений с сильным межмолекулярным взаимодействием, которое реализуется за счет возникновения водородных связей. Эти особенности макромолекул и обуславливают особенности эксплуатационных свойств полимеров. Фенилоны – негорючие и химически устойчивые полимеры, сохраняющие свою работоспособность в интервале температур от 153 до 553 К и обладающие высокой жесткостью, твердостью и способностью к пластическим деформациям. К основным преимуществам ароматических полиамидов следует отнести то, что эти термопласты сочетают в себе высокие тепло- и термостойкость с жесткостью, прочностью и высокими антифрикционными свойствами, что существенно расширяет их области применения в различных отраслях промышленности. Использование фенилонов позволяет решить проблему получения высокопрочных, тепло- и термостойких материалов конструкционного назначения [1-3].

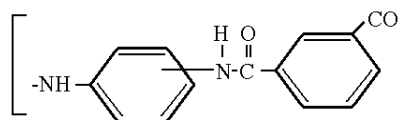
Ароматический полиамид фенилон П (ТУ 6-05-221-101-7), являющийся продуктом поликонденсации м-фенилендиамин и дихлорангидрида изофталевой кислоты, и смешанный сополиамид фенилон С-1 (ТУ 6-05-221-10) имеют следующую структурную формулу:

Фенилон С-1

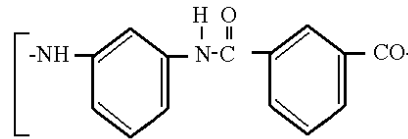
м,п-фениленизофталамид:

мета – 75%

пара – 25%



Фенилон-П  
м-фениленизофталамид



Основные физико-механические свойства указанных полиамидных связующих приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Физико-механические свойства ароматических полиамидов**

Параметры	Фенилон П	Фенилон С-1
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1330	1330
Предел прочности при сжатии, МПа	210-230	220-230
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	20-30	30-40
Твердость по Бринеллю, МПа	300	280
Теплостойкость по Вика, К	543	548

Известно [1, 2], что ароматические полиамиды при трении в условиях невысоких нагрузок изнашиваются примерно в четыре раза меньше по сравнению с алифатическими. Характер процессов трения и изнашивания фенилона существенно зависит от режимов эксплуатации и температур, развивающихся в узле трения [1], поэтому изучение термических и трибологических свойств указанного связующего имеет научный и практический интерес.

Исследование процессов термоокислительной деструкции ароматических полиамидов производили с использованием дериватографа Q-1500Д системы Ф. Паулик, Й. Паулик и Л. Ердей фирмы МОМ (Венгрия) в воздушной среде в интервале температур 298 – 1273 К. Скорость подъема температуры – 10 град/мин, в качестве эталонного вещества использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, навеска вещества составляла 200 мг.

Изучение процессов трения и износа фенилона С-1 и фенилона П осуществлялось на дисковой машине трения в режиме трения, путь трения составлял 1000 м. В качестве контртела использовали диск, изготовленный из стали 45 (ГОСТ 1050-74), термообработанный до твердости 45-48 HRC с шероховатостью поверхности R<sub>a</sub> = 0,16-0,32 мкм.

Коэффициент трения *f* определялся по формуле:

$$f = \frac{(F_1 + F_2)}{N} \tag{1}$$

где *N* - нормальная нагрузка на образец; *F*<sub>1</sub> - сила трения исследуемого образца; *F*<sub>2</sub> - потери, возникающие при повороте рычага в горизонтальной плоскости.

Интенсивность линейного износа *I*<sub>h</sub> рассчитывалась согласно соотношению:

$$I_h = \frac{\lambda}{\rho_T} \cdot \frac{dG}{(A_a \cdot dL_T)} \tag{2}$$

где *G* – величина весового износа; *L*<sub>T</sub> – путь трения, м; *A*<sub>a</sub> – номинальная площадь контакта; ρ<sub>T</sub> – плотность исследованного образца.

Дифференциальный термический анализ относится к числу наиболее чувствительных методов, позволяющих определять различные изменения, протекающие при нагревании исследуемых материалов и сопровождающиеся выделением или поглощением тепла [4].

Термостойкость ароматических полиамидов в значительной степени определяется их химическим строением. Вследствие различной доступности полимерного материала к воздействию кислорода и из-за различия условий удаления из него реакционной и сорбированной влаги может меняться характер протекания процессов термической и термоокислительной деструкции фенилонов [1].

В нашем случае результаты термического анализа (рис. 1, табл. 2) свидетельствует о том, что фенилон С-1 является более термостойким полимером по сравнению с фенилоном П.

Таблица 2.

**Термостойкость ароматических полиамидов**

Материалы	T <sub>10</sub>	T <sub>20</sub>
Фенилон С-1	423	483
Фенилон П	418	468

\*  $T_{10}$  и  $T_{20}$  – температуры 10 и 20 % потери массы образцов, °С

Анализ кривых зависимости потеря массы – температура для исследуемых материалов показал, что на первоначальном этапе исследований в температурном диапазоне 373-383К, наблюдалось постепенное уменьшение массы образцов фенолонов на 2-5%, связанное с потерей влаги. Затем, вплоть до  $T = 653\text{K}$  масса образцов оставалась практически неизменной; при этом наблюдался плавный ход кривых ДТА (рис. 2, кривая 2) без ярко выраженных изменений. Интенсивная деструкция фенолонов, сопровождающаяся значительной потерей массы, начала проявляться после 648К. На кривых ДТА в области температур 653-793К наблюдались пики, характеризующие процесс разложения ароматических полиамидов (рис. 2, кривая 3), причем для фенолона С-1 процесс разложения начал проявляться при 793К, а для фенолона II – при 738К.

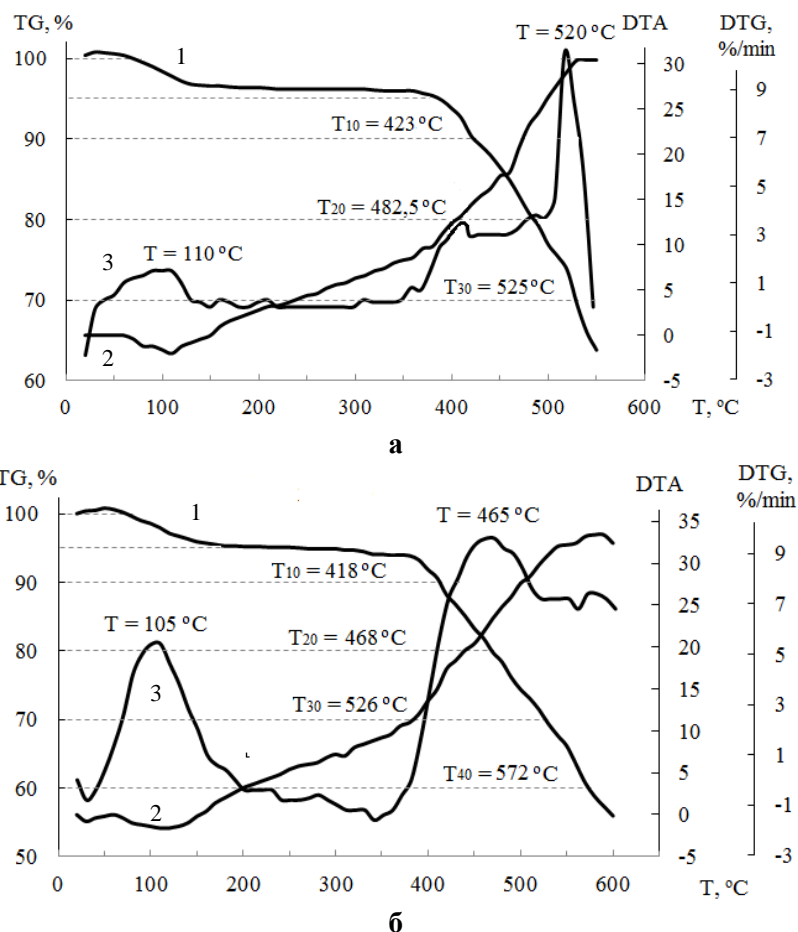


Рис. 1. Кривые термогравиметрического (1), дифференциального термического (2) и дифференциального термогравиметрического (3) анализов фенолона С-1 (а) и фенолона II (б)

Известно [5], что на термостойкость фенолонов существенно влияет изомерия положения заместителей в ароматическом ядре (табл. 3).

Таблица 3.

**Влияние изомерии замещения на термостойкость ароматических полиамидов**

Материал	Формула	Термостойкость, К
поли-( <i>m</i> -фениленизофталамид)	$\left[ \text{-HN-} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{NHOC-} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CO-} \right]_n$	603
поли-( <i>p</i> -фенилен-изофталамид)	$\left[ \text{-HN-} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{NHOC-} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CO-} \right]_n$	663

Как видно из данных табл. 3, полимер, содержащий циклы, замещенные в *n*-положении более термостоек по сравнению с м-изомерами, поэтому вполне закономерным является тот факт, что фенилон С-1 – сополимер м- и п-фениленизофталамидов отличается более высокой термостойкостью по сравнению фенилоном П, что подтверждается данными термического анализа.

Определение возможного механизма и расчет кинетических параметров процесса термодеструкции ароматических полиамидов проводили с использованием интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов.

Расчет проводился согласно программе с использованием метода Коатса-Редферна и с применением уравнения Аррениуса [6-8]. Исходными параметрами для каждого механизма служили среднеквадратичные отклонения минимума функции *S*, коэффициента корреляции *r*, энергии активации *E* и предэкспоненциального множителя *Z*. Основой алгоритма расчета являлась проверка линейности функции  $\lg k(\alpha) - 1/T$ , а также определение минимума функции *S* для математических моделей основных механизмов гетерогенных процессов:

$$S = f \{ \alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{акт.}, Z \}, \quad (3)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\alpha_{эксп.} - \alpha_{розн.})^2}{m}} \quad (4)$$

где  $\alpha_э, \alpha_p$  – экспериментальные и расчетные значения степени превращения; *m* – количество экспериментальных данных; *T* – температура; *E<sub>акт.</sub>* – энергия активации; *Z* – предэкспоненциальный множитель.

Критериями выбора математической модели термодеструкции фенилонов являлись коэффициент корреляции прямой *r* в координатах уравнения Аррениуса и минимум функции *S*.

Результаты расчета выходных параметров термодеструкции исследуемых веществ, рассчитанные по программе [6], приведены в таблице 4.

Таблица 4.

**Расчетные кинетические параметры процесса термодеструкции ароматических полиамидов**

Математична модель процесса	<i>r</i>	<i>S</i>	<i>E<sub>акт.</sub></i> , кДж/моль	lg <i>Z</i>
Фенилон С-1				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,993	0,0169	133,16	3,61
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	0,995	0,0152	147,45	4,41
Фенилон П				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,998	0,0113	141,32	4,15
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	0,997	0,0117	158,17	5,11

\* *r* – коэффициент корреляции; *E<sub>акт.</sub>* – энергия активации; *Z* – предэкспоненциальный множитель

В результате расчетов было установлено, что наиболее адекватно процесс термодеструкции фенилонов отражают математические модели реакции на границе раздела фаз: уравнения сферической симметрии (6) – для фенилона С-1 и цилиндрической симметрии (5) – для фенилона П:

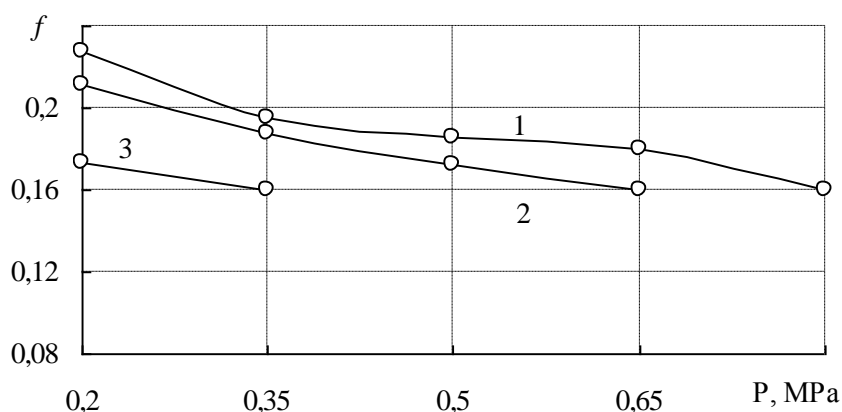
$$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}] \quad (5)$$

$$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (6)$$

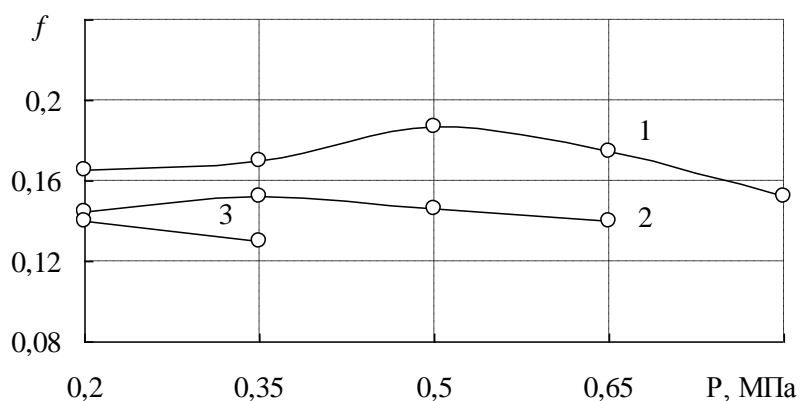
Триботехнические исследования ароматических полиамидов показало на общую закономерность: наиболее работоспособными образцы из фенилонов были при испытаниях в условиях минимальной скорости скольжения 0,5 м/с (рис. 2). Сравнение значений трибологических свойств фенилона С-1 и фенилона П, испытанных при данной скорости скольжения, показало, что более низкие значения коэффициента трения были характерны для фенилона П. При скорости скольжения *v* = 0,5 м/с с ростом удельного давления для полиамидных связующих коэффициент трения снижался, причем более существенно (более 30 %) для фенилона С-1, в то время как для фенилона П он изменялся незначительно находясь в пределах 0,15-0,17.

Обращает на себя внимание тот факт, что с ужесточением нагрузочного режима разница между коэффициентами трения полиамидных связующих при минимальной скорости скольжения снижалась. Так, если при удельном давлении *P* = 0,2 МПа коэффициент трения фенилона П был на

31 % ниже, чем у фенилона С-1, то при  $P = 0,8$  МПа эта разница составила всего 5 % (рис. 2 а, б, кривая 1).



а



б

**Рис. 2. Влияние удельного давления на коэффициент трения фенилона С-1 (а) и фенилона II (б), испытанных в условиях сухого трения при скоростях скольжения 0,5 (1), 1 (2) и 1,5 м/с (3)**

Данные проведенных триботехнических испытаний показали, что с увеличением скорости скольжения коэффициент трения фенилонов во всем исследованном диапазоне удельных давлений снижался (рис. 2а, б). Это обусловлено, с одной стороны, сокращением времени фрикционной связи полимерный образец – стальное контртело, а с другой – увеличением тангенциально составляющей скорости скольжения, что способствовало эффективному удалению частиц износа из зоны трения [9].

Что касается износостойкости исследованных полимеров, то здесь проявляется общая тенденция: с ростом скорости скольжения интенсивность линейного износа образцов возрастала, а при более жестких режимах испытаний ( $v = 1,5$  м/с и  $P = 0,8$  МПа, а также при  $v = 2$  м/с и  $P = 0,5-0,8$  МПа) полиамидные связующие катастрофически изнашивались и теряли свою работоспособность (табл. 5). Последнее, очевидно, можно объяснить тем, что в этих условиях в зоне трения развивается температура, близкая к температуре размягчения полимеров, что приводит к схватыванию полимерных материалов с контртелом и, как следствие, к увеличению коэффициента трения и интенсификации процессов износа пластиков [9].

В целом, интенсивность линейного износа ( $I_h$ ) образцов ароматических полиамидов существенно зависела от удельного давления (табл. 5). В условиях минимальной скорости скольжения при  $P = 0,2-0,5$  МПа интенсивность линейного износа образцов фенилона С-1 и фенилона II возросла соответственно в 3,2 и 2,5 раз. При более высоких значениях удельных давлений износ материалов значительно возрастал, причем для фенилона II эта тенденция начала проявляться раньше (при  $P = 0,65$  МПа), чем у фенилона С-1 (при  $P = 0,8$  МПа).

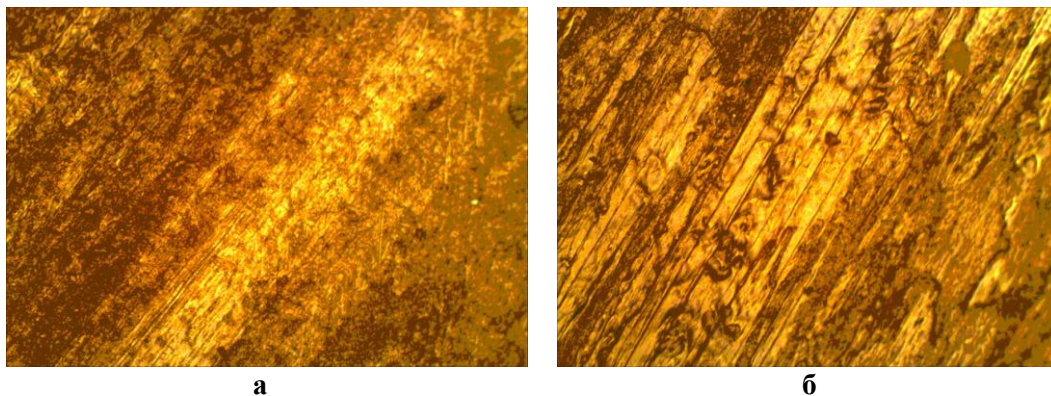
Микроструктурные исследования образцов показали, что при трении ароматических полиамидов по поверхности стального контртела происходило непосредственное разрушение поверхностного слоя полимеров путем среза, причем, для фенилона II этот процесс начал проявляться в условиях более низких температур и более интенсивно (рис. 3б).

Анализ поверхности контртела свидетельствовал о наличии на ней плотной пленки, образовавшейся из продуктов трибодеструкции полиамидов. Образование поверхностной пленки было вызвано тем, что в результате повышения температуры в зоне контакта полимерный образец – контртело возросли адгезионные силы между полимером и стальным диском. При трении образцов полиамидных связующих в результате износа наблюдалось образование мелкодисперсных продуктов, которые накапливались на поверхности стального диска, в результате чего трение полимеров в процессе исследований производилось не по поверхности контртела, а по продуктам износа.

Таблица 5.

**Влияние режимов эксплуатации на интенсивность линейного износа ароматического полиамида фенилон С-1,  $I_h \times 10^{-8}$**

Скорость скольжения, м/с	Удельное давление, МПа				
	0,2	0,35	0,5	0,65	0,8
Фенилон С-1					
1,0	1,3	1,9	4,2	5,9	13
1,5	1,5	2,7	5,6	23	–
2,0	1,8	3,0	–	–	–
Фенилон II					
1,0	3,5	5,4	8,8	12	25
1,5	5,7	6,2	9,1	13	–
2,0	6,0	7,4	–	–	–



**Рис. 3. Микроструктура поверхности трения образцов фенилона С-1 (а) и фенилона II (б). Увеличение  $\times 180$ .**

Таким образом, результаты проведенных термических и трибологических исследований позволяют сделать вывод о том, что термостойкость и триботехнические характеристики ароматических полиамидов в значительной степени определяется их химическим строением. Смешанный сополиамид фенилон С-1, состоящий из мета- и пара-фениленизофталамидов, отличается более высокой термостойкостью и начинает разлагаться при температуре  $55^{\circ}\text{C}$  выше, чем фенилон II. Это обусловлено влиянием изомерии положения заместителей в ароматическом ядре полимера: фенилон С-1 содержит в своем составе звенья более термостойкого п-фениленизофталамида, поэтому он более устойчив к воздействию высоких температур и процессы термоокислительной деструкции протекают для него в области более высоких температур, чем для фенилона II. По триботехническим характеристикам более перспективным материалом является фенилон II. Указанный ароматический полиамид во всем исследованном интервале скоростей скольжения и удельных давлений имеет низкий коэффициент трения (0,13-0,19), что в среднем на 25-35 % ниже, чем у фенилона С-1. В целом, исследованные ароматические полиамиды имеют высокие триботехнические

характеристики при експлуатації в умовах трення без смазки і можуть стабільно працювати в узлах трення, маючи критерій работоспособности  $PV \leq 0,7$  МПа · м/с.

**Список использованных источников:**

1. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
2. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.Д., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
3. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры: Пер. с нем. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
4. Коршак В.В. Термостойкие полимеры – М.: Наука, 1969. – 381 с.
5. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – М.: Наука, 1970. – 367 с.
6. Coats A.W., Redfern G.P. // Nature. – 1964. – 201. – P. 68.
7. Zsaco J. Kinetic analysis of thermogravimetric data. XIV. Three integral method and their computer programs // J. Therm. Anal. – 1980. – Vol. 19. – P. 333-345.
8. Zuru A.A., Whitehead R., Criffiths D.L. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data // Thermochim. Acta, 164, 1990. – P.285-305.
9. Бартнев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972. – 240 с.

**Рецензенты:**

**А.Д. Деркач**, заведующий кафедрой “Эксплуатация машино-тракторного парка” Днепропетровского государственного аграрно-экономического университета, к.т.н., доцент

**В.И. Сытар**, заведующий кафедрой машиностроения и инженерной механики ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, профессор, к.т.н.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2019