

УДК 621.891

А.В. СТОВПНИК, В.И. СЫТАР

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТИОАМИДНОГО МОДИФИКАТОРА СОСТАВА $[Cu(NH)_2X_2]_2$ НА ТРЕНИЕ И ИЗНОС АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Разработаны антифрикционные покрытия на основе ароматического полиамида фенилона с использованием в качестве модификаторов неорганических комплексов меди (II) амидов бензимидазол-2-тиокарбоновой и неорганических галогенсодержащих кислот. Изучена взаимосвязь между строением молекул модификатора и триботехническими свойствами системы «фенилон-модификатор», а также его концентрацией в полимерном покрытии.

Введение

Одним из наиболее эффективных и экономически выгодных способов модификации свойств высокомолекулярных соединений является применение различных добавок органической и неорганической природы. Это обусловлено тем, что свойства большинства базовых полимеров, как прави-

ло, не соответствуют конкретным эксплуатационным требованиям и условиям их применения.

Актуальной задачей триботехнического материаловедения является направленное регулирование свойств полимерных материалов путем введения в их состав различных модификаторов.

Известно [1], что роль антифрикционных

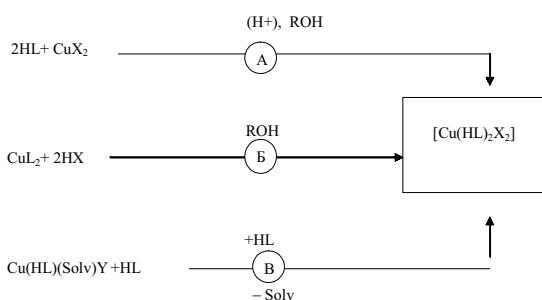
добавок при трении заключается в их способности формировать граничные смазочные слои способствующие образованию зазора между телами трения за счет адсорбции молекул на поверхностях и снижению величины коэффициента трения.

Целью настоящей работы является изучение триботехнических свойств оптимального состава полимерных покрытий на основе ароматического полиамида фенилона и комплексных соединений меди.

Объекты и методы исследований

В ранее проведенных исследованиях установлено [2], что с целью создания полимерных покрытий триботехнического назначения, наиболее целесообразным является применение в качестве полимерной основы ароматического сополиамида фенилона С2. Это линейный гетероцепной сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидную группу, $-\text{HNCO}-$, соединенную с обеих сторон фенильными фрагментами, который синтезируют эмульсионной поликонденсацией [3] в системе дихлорангидрида изофталевой кислоты со смесью *p*- и *m*-фенилендиамина, взятых в эквимольных соотношениях. Он представляет собой аморфный порошок белого цвета с температурой стеклования 545 К, который при нагревании до 610–630 К разлагается, а плавится при температуре 700 К. Обладает высокими физико-механическими свойствами, что обуславливает его применение в качестве конструкционного материала [4].

В качестве модификаторов покрытия предложены смешаннолигандные комплексные соединения амидов бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты (HL) с солями меди(II) неорганических галогенсодержащих кислот состава $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$. Смешаннолигандные комплексные соединения меди(II) $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]$ синтезированы согласно схеме:



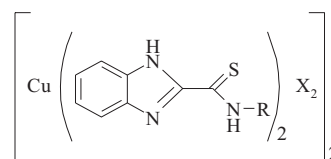
HL: HL¹, HL², HL⁴, HL¹², HL¹³; X: C₆H₅SO₃, *n*-C₃H₇SO₃;
а также Y=X₂=ROH: CH₃OH, C₂H₅OH, *i*-C₃H₇OH.

Более детально синтез и физико-химические свойства комплексных соединений меди(II) $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ представлены в работе [5].

Ранее соединения подобного строения показали свою эффективность в качестве антифрикци-

онных и противоизносных присадок к промышленным маслам [6,7].

Смешаннолигандные комплексные соединения меди(II) состава $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$ представлены следующей структурной формулой



где R — заместитель тиамидного лиганда; X — анион комплексного соединения.

В качестве заместителя и аниона комплексов приняты химические галоген-элементы показывающие, согласно литературным источникам [6,8,9], наилучший трибоэффект, и представлены в таблице.

С целью получения полимерных покрытий готовили раствор фенилона в диметилформамиде (ДМФА).

В данной работе применена методика, описанная в работе [10], согласно которой полимерное покрытие формируется на металлической подложке, в качестве которой применена пористая бронза.

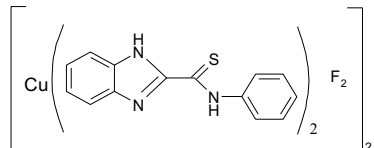
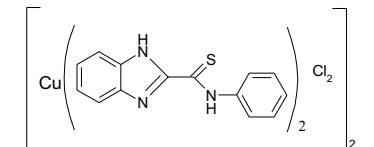
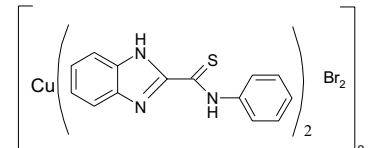
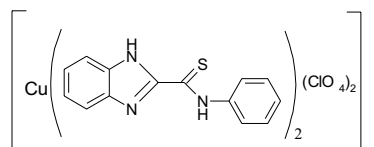
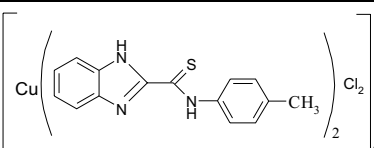
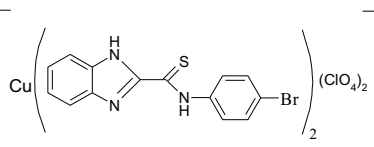
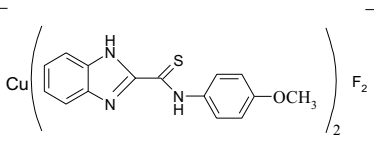
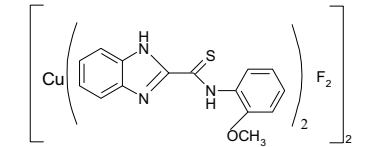
Получение антифрикционного покрытия на основе ароматического полиамида фенилон состоит из следующих стадий:

- подготовка раствора фенилона в диметилформамиде (ДМФА) определенной концентрации;
- помещение приготовленного раствора в барометрическую камеру, в которой создается вакуум, способствующий удалению воздуха из пор.
- снятие вакуума в камере, что способствует заполнению пор раствором полимера.
- сушка образцов в сушильном шкафу при температуре 418 К в течение 50 мин;
- нанесение второго и последующих слоев полимерного покрытия на образовавшуюся поверхность, температура сушки 418 К в течение 40 мин;
- количество циклов нанесения покрытий определяется необходимой толщиной покрытия.

В процессе подготовки раствора фенилона в ДМФА возникают трудности, связанные с полным растворением полимера. Для обеспечения этого процесса рекомендуется [10] проводить растворение фенилона при пониженной температуре растворителя и в присутствии 5% хлористого лития, и затем осуществить нагрев до 337 К в печи с выдержкой в течение 30 мин. Эти факторы обеспечивают более полное растворение полимера в растворителе. При необходимости полученный раствор фенилона фильтруют.

Исследование триботехнических свойств покрытий на основе ароматического полиамида фенилон проводили в соответствии с ГОСТ 30858-2003.

Смешанолигандные комплексные соединения меди(II) состава $[Cu(HL)_2X_2]_2$

№ п/п	Шифр	Химическое название	Формула добавки
1	II (Ar) ₂ (F) ₂	димердифторо бис-(бензимидазол-2-(N-фенил)-карботиоамид) медь(II)	
2	II·(Ar) ₂ (Cl) ₂	димердихлоро бис-(бензимидазол-2-(N-фенил)-карботиоамид) медь(II)	
3	II·(Ar) ₂ (Br) ₂	димердибромо бис-(бензимидазол-2-(N-фенил)-карботиоамид) медь(II)	
4	II·(Ar) ₂ (ClO ₄) ₂	димердиперхлората бис-(бензимидазол-2-N-(N-фенил)-карботиоамид) медь(II)	
5	II·(Ar n-CH ₃) ₂ ·Cl ₂	димердихлоро бис-(бензимидазол-2-N-(4-метофенил)-карботиоамид) медь(II)	
6	II·(Ar n-Br) ₂ (ClO ₄) ₂	димердиперхлората бис-(бензимидазол-2-N-(4-бромфенил)-карботиоамид) медь(II)	
7	II·(Ar n-OCH ₃) ₂ ·F ₂	димердифторо бис-(бензимидазол-2-N-(4-метоксифенил)-карботиоамид) медь(II)	
8	II·(Ar o-OCH ₃) ₂ ·F ₂	димердифторо бис-(бензимидазол-2-N-(2-метоксифенил)-карботиоамид) медь(II)	

Износостойкие свойства покрытий исследовали на машине трения 2010 СМТ-1 по схеме «диск-колодка». Контртело диаметром 50 мм, изготовленное из стали 45 и термообработанное до твердости 45–50 HRC. Испытания пар трения проводили при трении со смазкой. В ходе испытаний регистрировали момент трения, частоту вращения, силу прижатия образца, число циклов наработки, массу образца.

Определение коэффициента трения проводили согласно ГОСТ11629-75. Исследования проводили при удельной нагрузке $P=1$ МПа, скоро-

сти скольжения $V=0,6$ м/с, для покрытий из исходного фенилона.

За результат испытания принято среднее арифметическое результатов всех параллельных определений.

Обсуждение результатов исследования

Анализ строения соединений, представленных в таблице, применяемых в качестве антифрикционных присадок к фенилону, указывает на отличие их молекулярного строения, заключающегося в изменении расположения атома комплексного соединения и заместителя лиганда. В этой связи

представляется интерес изучения влияния строения молекул модификатора и их концентрации в полимерной композиции на антифрикционные свойства. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1.

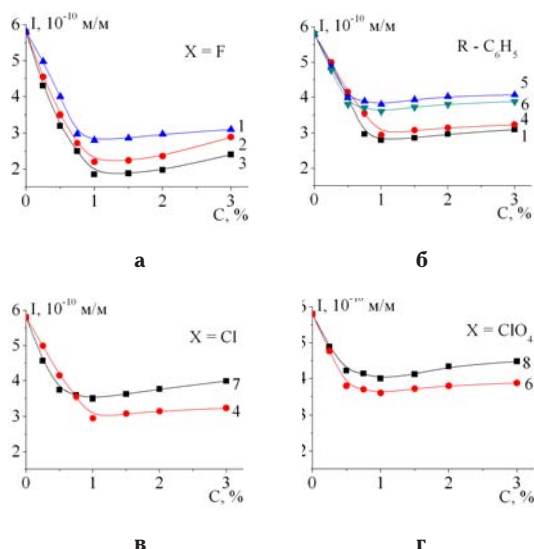


Рис. 1. Концентрационная (С) зависимость износостойкости (I) композиции фенилон С2+ комплексное соединение меди(II) состава $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$:
 1 – II·(Ar)₂·(F)₂; 2 – II·(Ar-o-OCH₃)₂·F₂;
 3 – II·(Ar-p-OCH₃)₂·F₂; 4 – II·(Ar)₂·(Cl)₂;
 5 – II·(Ar)₂·(Br)₂; 6 – II·(Ar)₂·(ClO₄)₂;
 7 – II·(Ar-p-CH₃)₂·Cl₂; 8 – II·(Ar-p-Br)₂·(ClO₄)₂

Анализ полученных результатов (рис. 1) указывает на улучшение показателей износостойкости. Оптимальная концентрация модифицирующей добавки составляет 1 мас.%. Эффективность использования модифицирующих добавок объясняется переносом ионов меди из покрытия в масло под действием систем автокомпенсации. Действие системы автокомпенсации [9] обусловлено физико-химическими процессами в зоне трения со смазкой и позволяет поддерживать на контртеле очень тонкую пленку и исключить явление ее разрушения.

Недостаточная эффективность модифицирования при концентрации добавки (~0,5%) объясняется низким содержанием ионов меди в покрытии. Покрытие не обеспечивает в данном случае необходимого электрохимического взаимодействия со смазкой, вследствие чего образующаяся пленка имеет локальные разрывы, то есть процесс избирательного переноса не реализуется в полной мере.

Увеличение концентрации модифицирующей добавки до 2 мас.% и выше, приводит к постепенному увеличению износа и коэффициента трения покрытия, что обусловлено достаточно сильными химическими связями комплексных соединений тиамидов в полимерном покрытии, не позволяющими реализовать эффект избирательного переноса.

Аналогичная экстремальная зависимость ко-

эффициента трения и износа от концентрации модифицирующих добавок, была ранее получена А.С. Кужаровым для системы сталь–масло с антифрикционной добавкой-фторопласт [4].

Также изучены концентрационные зависимости коэффициента трения покрытий (рис. 2). Как видно из приведенных данных, на снижение значений коэффициента трения действуют те же силы автокомпенсации, позволяющие перевести процесс трения в условия безызносного трения. Оптимальное значение коэффициента трения наблюдается при концентрации 1 мас.%

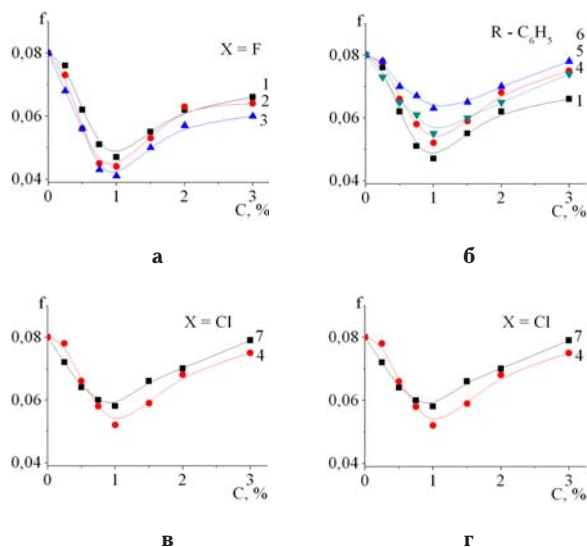


Рис. 2. Концентрационная (С) зависимость коэффициента трения (f) композиции фенилон С2+ комплексное соединение меди(II) состава $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2]_2$:
 1 – II·(Ar)₂·(F)₂; 2 – II·(Ar-o-OCH₃)₂·F₂;
 3 – II·(Ar-p-OCH₃)₂·F₂; 4 – II·(Ar)₂·(Cl)₂;
 5 – II·(Ar)₂·(Br)₂; 6 – II·(Ar)₂·(ClO₄)₂;
 7 – II·(Ar-p-CH₃)₂·Cl₂; 8 – II·(Ar-p-Br)₂·(ClO₄)₂

Анализ результатов исследований подтвердил предположение о позитивном влиянии структуры комплексных соединений на значение износа полимерных покрытий.

Результаты концентрационных зависимостей износостойкости показали, что максимальный эффект (снижение значений износа) происходит при концентрации модифицирующей добавки в композиции 1 мас.%

Проведя обобщенный анализ полученных результатов, можно заключить, что в зоне трения важную роль играет модификатор, который, благодаря своей структуре, под действием условий, создаваемых в зоне трения, позволяет создать третье промежуточное тело, смещая процесс в граничную зону трения.

Достаточно активную роль в процессе трения играют ионы комплексообразователя Cu^{2+} , а также противоионы комплексов. Как известно [8], последние два химических элемента наиболее часто входят в состав различных химических веществ, в том числе комплексообразователей [9], приме-

няющихся в качестве противоизносных и антифрикционных присадок в узлах трения. Установлено, что реализованный триботехнический эффект зависит от строения исследуемых комплексных соединений. Как видно из полученных результатов, комплексы на основе, содержащие в качестве противоиона фтор (соединения 1, 2, 3), показывают наиболее низкие значения износа и коэффициента трения, в частности, в сравнении с комплексами, содержащими противоионы Cl^- и Br^- (4,5,6).

При более детальном анализе групп с постоянным анионом в комплексе, можно заключить, что, изменяя радикал тиамидного лиганда, происходит изменение показателей триботехнических свойств. Введение в состав комплексного соединения п-метоксифенила оказывает наилучший эффект, по износостойкости при оптимальной концентрации модификатора, при которой происходит повышение, значение износостойкости в 3 раза.

Изменение аниона при постоянном радикале комплексного соединения оказывает меньший эффект повышая износостойкость в 2 раза.

При проведении исследований влияния природы комплексных соединений на коэффициент трения установлено, что изменение радикала тиамидного лиганда оказывает более сильное влияние, нежели изменение противоиона комплекса. Так, наибольший эффект наблюдается при введении в состав покрытия комплексного соединения состава II (Ar-p-OSCH_3)₂F₂.

Очевидно, что аналогично данным [9] благодаря высокой хелатирующей способности данных тиамидных лигандов, протекание трибохимических реакций в полимерном покрытии не связано с образованием сульфидов и фторидов меди, которым традиционно отводится особая роль при формировании граничного слоя трения. Основную роль играют вводимые комплексы или продукты их первичного взаимодействия с полимером или ДМФА. Адсорбируясь на поверхности тела трения, комплексные соединения образуют «защитную» пленку, которая позволяет в процессе трения снизить значение коэффициента трения, в результате протекания процессов адсорбции и хемосорбции на поверхности контртела. Концентрация модификатора существенно влияет на триботехнические свойства покрытий. Так, с её ростом происходит укрупнение включений комплексных соединений в покрытие, что и приводит к повышению износа и хрупкости.

Заключение

1. Установлено влияние химического строения исследованных модификаторов и их концентрации на антифрикционные и износостойкие свойства полимерных покрытий на основе фенолона.

2. Установлены оптимальные параметры по значениям коэффициента трения и износа покрытий, содержащие в своем составе параметоксифенил в качестве радикала лиганда и фтора — аниона комплексного соединения.

3. Разработанные антифрикционные покрытия можно рекомендовать к применению в узлах трения машин и механизмов, работающих в жестких условиях эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к маслам. — М.: Химия, 1972. — 272 с.
2. *The Development of antifriction coatings based on aromatic polyamide phenilon modified with the complex heterocyclic compounds of thioamides* / Sytar V.I., Burya A.I., Stowpnyk O.V., Ransky A.P., Panasyuk A.G. // *Energy and environmental aspects of tribology*. — Cracow, Poland. — 2006. — P.371-376.
3. *Справочник по пластическим массам*. Том второй // Ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. — М.: Химия, 1975. — 568 с.
4. Сытар В.И. Конструкционные триботехнические материалы на основе термостойких ароматических полиамидов // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2000. — № 1. — С.325-327.
5. Панасюк А.Г., Ранский А.П. Химия тиамидов. Сообщение VIII. Смешаннолигандные комплексы меди(II) ариламинов бензимидазол-2-тиокарбонной и галогенсодержащих кислот как присадки к смазочным маслам // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2005. — № 5. — С.42-45.
6. Ранский А.П., Панасюк А.Г., Митрохин А.А. Химия тиамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламинов бензимидазол-2-тиокарбонной и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2006. — № 4. — С.36-41.
7. *Комплекси сполуки Cu (HL)X₂ на основі солей міді (II) та ариламідів бензмідазол-2-тіокарбонної кислоти* / О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, Л.Н. Шебітченко, Є.А. Заведенко // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 1999. — № 4. — С.15-19.
8. *Bayer R.G. Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded* // CRC Press, 2004. — 395 p.
9. *The Handbook of Tribology Data: An excellent Friction, Lubrication and Wear Resource* / Booser E.R. (ed.) // CRC-Press, 1997. — 1120 p.
10. *Разработка и исследование антифрикционных покрытий на основе ароматического полиамида фенолона, модифицированного комплексными соединениями гетероциклических тиамидов* / Сытар В.И., Стопник А.В., Ранский А.П., Панасюк А.Г., Дудка А.Н. // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2007. — № 2. — С.88-94.

Поступила в редакцию 011.04.2012