

УДК 620.178

*В.І. Ситар, І.М. Кузяєв, А.В. Лободенко*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МІЖ СТРУКТУРОЮ ФЕНІЛОНУ І ТРИБОТЕХНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПРИ ТЕРМІЧНІЙ ДІЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Здійснено дослідження впливу молекулярної будови фенілону на його триботехнічні властивості. Встановлено, що еластичність та адгезійна складова фенілону знаходяться в оптимальному співвідношенні при вмісті сомономеру близько 15%, що забезпечує мінімальне зношення.

### Вступ

Сучасний розвиток техніки є неможливим без прогресу в галузі розробки якісно нових матеріалів триботехнічного призначення. Застосування полімерів для створення таких матеріалів забезпечує зменшення маси, підвищує надійність і довговічність підшипників ковзання і кочення, рухомих ущільнень, напрямних втулок, шестерень, а також знижує їх собівартість. Більшість відомих полімерних композитів, які працюють у вузлах тертя, мають відносно низьку міцність, теплостійкість, зношеннястійкість і відзначаються високими значеннями теплового розширення [1–4]. Використання традиційних антифрикційних наповнювачів у складі полімерних композитів, у багатьох випадках, не сприяє суттєвому підвищенню теплофізичних характеристик. При цьому спостерігається зменшення міцності матеріалу, що обмежує використання таких композитів у вузлах тертя, які працюють при високих навантаженнях.

Одним з перспективних триботехнічних матеріалів є ароматичний поліамід фенілон [5,6], який відноситься до класу термостійких полімерів і застосовується у вузлах тертя, які працюють у тому числі й в умовах дії підвищених температур. Змінюючи склад молекул шляхом сополімеризації, можна отримати сополімери з необхідним комплексом механічних і триботехнічних власти-

востей.

Триботехнічні властивості полімерних матеріалів знаходяться у тісному взаємозв'язку з хімічним складом молекул, що обумовлює їх просторову будову та конформацію молекулярних ланцюгів.

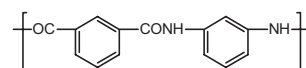
Становить значний інтерес дослідження впливу молекулярної будови фенілону на його триботехнічні властивості при дії підвищених температур.

### Об'єкти й методи дослідження

На основі ароматичного поліаміду фенілону (полі-*m*-феніленізофталаміду) можливе одержання сополімерів шляхом сумісної поліконденсації *m*-фенілендіаміну (МФА) і *n*-фенілендіаміну (ПФА) з дихлорангідридом ізофталевої кислоти (ДАІК) і дихлорангідридом терефталевої кислоти (ДАТК).

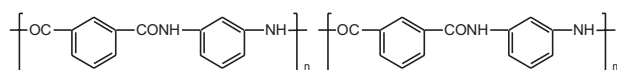
Будову фенілону (1) і його сополімерів (2 і 3) можна виразити формулою

1.



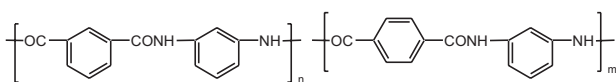
полі-*m*-феніленізофталамід

2.



полі-*m*-,*n*-феніленізофталамід

3.



полі-*m*-феніленізотерефталамід

Загальне явище при сополімеризації – порушення регулярності розташування молекул в ланцюзі властиве й при одержанні сополімерів фенілону. Вплив сомономерів на властивості полімеру у випадку ароматичних поліамідів ускладнене тим, що розташування замісників у бензольному кільці здійснює істотний вплив на сили міжмолекулярної взаємодії, що визначають фізико-механічні властивості матеріалу. Так як ці замісники полярні, то полярність молекули в цілому (дипольний момент) при зміні положення замісників змінюється. Величина полярності молекул, у свою чергу, визначає властивості полімеру (за рахунок міжмолекулярних сил) і взаємодію полімеру при контакті з іншими тілами, тобто адгезійну здатність [7,8]. Таким чином, введення в якості сомономерів ізомерних молекул ароматичних діамінів та похідних фталевих кислот не тільки порушує регулярність будови макромолекул полімеру, але також змінює здатність до взаємодії макромолекул із сусідніми елементами.

Триботехнічні дослідження здійснювали на машині тертя СМЦ-2. Визначення антифрикційних характеристик при терті ковзанням, виконували з парами зразків диск-колодка. В якості диску, який виконував функцію контртіла, використовували ролик діаметром 50 мм, виготовлений з матеріалу сталь 45, а колодку, яка використовувалась як випробувальний зразок, виконували з досліджуваної композиції. Процес тертя відбувався між сталевим диском, який обертався, та нерухомою полімерною колодкою. Величину моменту тертя фіксували за допомогою електронного потенціометра, розташованого на пульті керування, а лінійне зношення вимірювали через кожні 10000 м шляху методом мікрометрування.

Дослідження триботехнічних властивостей фенілону і його сополімерів проводилися в умовах тертя без змащення при температурах навколишнього середовища 293 К та 473 К.

#### **Обговорення результатів**

Тертя і зношення полімерних матеріалів залежить від сил міжмолекулярної взаємодії та будови молекул полімеру. У результаті вивчення властивостей фенілону та сополімерів на його основі встановлено, що сополімеризація суттєво впливає на рівень властивостей фенілону, в тому числі на його еластичність та адгезійну здатність [9,10].

Певний інтерес має дослідження зношення стійкості сополімерів фенілону залежно від концентрації ДАТК при різних навантаженнях.

Зношенняостійкість полімерного матеріалу в

основному обумовлюється еластичністю і адгезійною здатністю. При збільшенні еластичності полімеру зношення зменшується, а підвищення адгезійної здатності призводить до зростання зношення [11].

На рис. 1 надана залежність зношенняостійкості фенілону від вмісту ДАТК. При великих питомих навантаженнях і кімнатній температурі навколишнього середовища зміна кількості сомономеру незначно впливає на зношенняостійкість полімеру. Величина зношення вихідного фенілону і фенілону із 50% ДАТК практично однакові.

Мале навантаження на зразок викликає незначні деформаційні перетворення у поверхнево-му шарі полімеру, у зв'язку з чим вплив на зношення еластичності дуже незначний. Так як при низьких навантаженнях площа фактичного контакту дуже невелика, роль адгезійної складової також є незначною.

При збільшенні навантаження залежність зношення фенілону від вмісту ДАТК має мінімум при вмісті сомономеру близько 15% (рис. 1).

Відділення частинок полімеру при терті (зношення) відбувається в результаті втомного руйнування мікровиступів поверхневого шару. При підвищенні еластичності, по-перше, збільшується відносне подовження при розриві, а, по-друге, зростає фактична площа контакту. При цьому фактичні питомі навантаження в локальних ділянках знижуються, унаслідок чого, при незмінній адгезійній здатності, зменшуються деформації контактуючих мікровиступів. У результаті зношення матеріалу знижується.

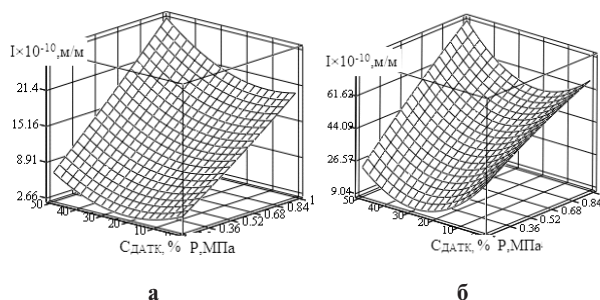


Рис. 1. Залежність зношення фенілону від вмісту ДАТК при різних навантаженнях і температурах: а – при температурі 293 К, б – при температурі 473 К

Збільшення вмісту ДАТК призводить до підвищення еластичності фенілону й зношення його до вмісту 15% ДАТК зменшується. Але поряд з підвищенням еластичності, при збільшенні вмісту ДАТК, ймовірно, підвищується адгезійна здатність фенілону, що призводить до зростання зношення. Таким чином, зростання вмісту ДАТК може надавати одночасно позитивну (збільшення еластичності) і негативну (збільшення адгезії) дію. При вмісті ДАТК близько 15% еластичність та адгезійна складова фенілону знаходяться в оптимальному співвідношенні, що забезпечує найменше

зношення.

Підвищення температури навколишнього середовища викликає збільшення зношення і змінює хід залежності зношенняостійкості від вмісту ДАТК. Як і при кімнатній температурі, при температурі 473 К найменше зношення має фенілон, що містить 15% ДАТК. Однак, якщо у першому випадку величина зношення фенілолу з 50% ДАТК більше, ніж у аморфного фенілолу, то при підвищенні температури картина змінюється. У вихідного фенілолу зношення стає значно більше, ніж у фенілолу з найбільшим вмістом сомономеру. Підвищення навантаження призводить до збільшення різниці у зношенні вихідного фенілолу й фенілолу з вмістом ДАТК (рис.1). При температурі 473 К зростає значення теплостійкості полі-меру. Так як збільшення вмісту ДАТК призводить до підвищення теплостійкості, зношенняостійкість фенілолу при підвищенні температури навколишнього середовища до 473К виявляється більшою, ніж у вихідного фенілолу.

Залежність зношення фенілолу від вмісту ДАТК при різних швидкостях ковзання має такий же якісний характер, як і при зміні навантажень. При вмісті сомономеру до 15% зношення знижується, далі, проходячи через мінімум, він знову зростає (рис. 2). Така зміна зношенняостійкості фенілолу, ймовірно, пов'язана з одночасним підвищенням пластичності й адгезійної здатності при збільшенні вмісту ДАТК.

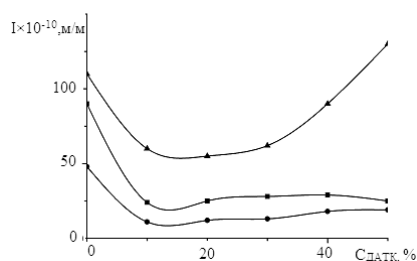


Рис. 2. Залежність зношення фенілолу від вмісту ДАТК при різних швидкостях ковзання і температурах:

—▲— V=1 м/с, T=473 К; —■— V=2 м/с, T=293 К;  
—●— V=1 м/с, T=293 К

При підвищенні швидкості ковзання різниця у значеннях зношення вихідного фенілолу ( $50 \cdot 10^{-10}$  м/м) й фенілолу навіть з найбільшим вмістом ДАТК ( $10 \cdot 10^{-10}$  м/м) помітно більша.

Підвищення навантаження призводить до зростання зношення внаслідок збільшення деформації контактуючих мікрорівней, а при підвищенні швидкості зростає у зв'язку зі зменшенням часу життя фрикційних зв'язків.

Під дією силового поля в локальних ділянках змінюється взаємне розташування молекул. Якщо час життя фрикційних зв'язків можна порівняти з часом релаксації даного полімеру, то такі конформаційні перетворення відбуваються з мінімальним порушенням міжмолекулярних і внут-

рішньомолекулярних зв'язків. При збільшенні швидкості ковзання час життя фрикційних зв'язків зменшується, і молекули (або надмолекулярні утворення), очевидно, не встигають зайняти енергетично вигідне положення, що призводить до їх руйнування. Так як із підвищенням еластичності час релаксаційних процесів у полімерах зменшується [12], то при збільшенні швидкості ковзання більш крихкий вихідний фенілон буде руйнуватися більшою мірою.

При підвищенні температури навколишнього середовища до 473 К зношення фенілолу зростає, особливо це помітно для сополімеру з високим вмістом ДАТК.

Зростання зношення полімеру при підвищенні температури, ймовірно, пояснюється зниженням межі вимушеної еластичності та зменшенням сил міжмолекулярної взаємодії [11]. Зниження межі вимушеної еластичності приводить до збільшення фактичної площі контакту й, отже, сил адгезійної взаємодії. Так як адгезійна здатність фенілолу збільшується з підвищенням вмісту ДАТК, то збільшення температури чинить більший вплив на зношення сополімеру з високим вмістом сомономеру.

Характер зв'язку в аміногрупах, на відміну від кислотних, за типом ближчий до ковалентних, унаслідок чого молекули, що містять в якості замісників аміногрупи мають меншу полярність. Тому положення аміногруп, у бензолному кільці мало змінює сумарний дипольний момент молекули діаміну.

Ураховуючи вищесказане, можна очікувати, що при частковому заміщенні *m*-фенілендіаміну в макромолекулах полі-*m*-феніленізофталаміду на *n*-фенілендіамін збільшиться гнучкість молекулярних ланцюгів, за рахунок порушення регулярності будови, а внаслідок деякого збільшення полярності, повинна збільшуватися енергія міжмолекулярної взаємодії і адгезійна здатність полімеру [8].

Дослідження зношення полі-*m*-, *n*-феніленізофталаміду залежно від вмісту ПФА показали, що його зношенняостійкість із збільшенням вмісту сомономеру до певного вмісту ПФА підвищується, а подальше збільшення вмісту ПФА призводить до її зниження. Характер зміни зношенняостійкості із збільшенням вмісту ПФА не змінюється і при підвищенні навантаження, швидкості й температури (рис. 3, 4), але призводить до збільшення абсолютної величини зношення. Таку зміну зношення фенілолу, при збільшенні вмісту сомономеру можна зв'язати, ймовірно, з одночасним підвищенням еластичності й адгезійної здатності. Зі зростанням еластичності підвищується відносне подовження при розриві та втомна міцність полімеру, тобто кількість деформаційних перетворень мікрорівней до настання руйнування збільшується. Тому при незмінності інших вла-



стивостей, зношенностійкість полімеру з підвищенням еластичності повинна збільшуватися [6]. Однак, при збільшенні вмісту ПФА поряд з еластичністю підвищується і адгезійна здатність полімеру, що в загальному випадку сприяє підвищенню зношення. Найбільш сприятливе співвідношення цих властивостей у полімеру, що містить 15% ПФА, забезпечує мінімальний зношення.

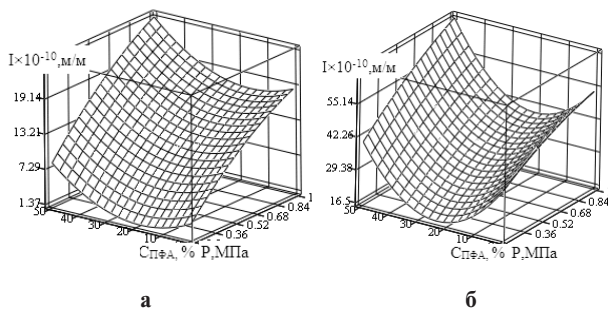


Рис. 3. Залежність зношення фенілону від вмісту ПФА при різних навантаженнях і температурах:  
а – при температурі 293 К, б – при температурі 473 К

Як зазначалося раніше, полі-*m*-, *n*-феніленізофталамід при рівному вмісті сомономеру має більшу еластичність, ніж полі-*m*-феніленізотерефталамід, у зв'язку з чим зношенностійкість його вище. Збільшення еластичності у фенілону є причиною меншого зростання зношення при підвищенні швидкості ковзання (рис. 4). Велика рухомість молекулярних утворень і молекул фенілону допускає їх конформаційне перетворення без руйнування навіть при малому часі життя фрикційних зв'язків. Полі-*m*-, *n*-феніленізофталамід при температурі 473 К та швидкості ковзання 1 м/с має зношення у два рази менше, ніж полі-*m*-феніленізотерефталамід при оптимальному вмісті сомономеру, і збільшення вмісту ПФА на зношенностійкість позначається не настільки відчутно.

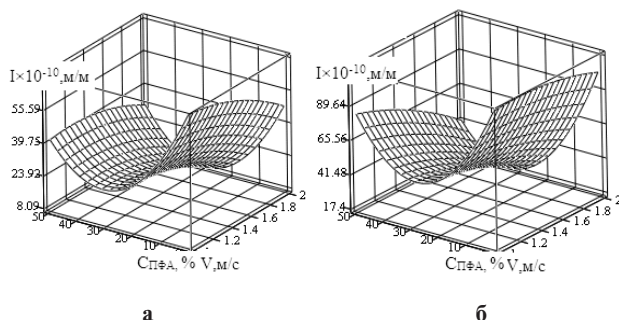


Рис. 4. Залежність зношення фенілону від вмісту ПФА при різних швидкостях і температурах:  
а – при температурі 293 К; б – при температурі 473 К

### Висновки

Таким чином, аналіз здійснених досліджень показав, що сополімерізація вихідного фенілону суттєво впливає на триботехнічні властивості полімеру. Встановлено, що еластичність та адгезійна складова фенілону знаходяться в оптимальному співвідношенні при вмісті сомономеру близько 15%, що забезпечує мінімальне зношення. Однак, полі-*m*-, *n*-феніленізофталамід при рівному вмісті сомономеру має вищу зношенностійкість, ніж полі-*m*-феніленізотерефталамід при кімнатній температурі приблизно у 1,5 рази, а при температурі 473 К у 2 рази. Це дає підставу для використання в якості полімерної основи для розробки матеріалів триботехнічного призначення сополімеру – полі-*m*-, *n*-феніленізофталамід.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фридляндер И.Н. Современные тенденции в развитии композиционных материалов // Журнал Всесоюзного химического общества. – 1991. – 36. – № 6. – С.652-656.
2. Зенин А.Б. Полимеры и окружающая среда // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 2. – С.57-64.
3. Полімерні суміші та композити / Н.М. Євдокименко, М.В. Бурмістр, Ю.М. Ващенко, Ю.Л. Котов. – Дніпропетровськ.: УДХТУ, 2003. – 223 с.
4. Михайлин Ю.А. Мийченко И.П. Анализ состояния современной технологии полимерных композиционных материалов // Пластмассы. – 1993. – № 3. – С.5-14.
5. Изучение кинетики поверхностных изменений и механизм разрушения при трении фенілона / В.И. Ситар, А.В. Лободенко, А.Н. Дудка, О.С. Кабат // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С.101-104.
6. Ситар В.И., Бура А.И. Конструкционные материалы на основе графитонаполненного фенілона // Придніпровський науковий вісник. – 1998. – № 78. – С.1-31.
7. Бартечев Г.М., Зеленец Ю.В. Курс физики полимеров. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
8. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 259 с.
9. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
10. Ситар В.И. Изучение взаимосвязи свойств и строения сополимеров на основе ароматических полиамидов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 3. – С.130-132.
11. Трение полимеров / Белый В.А., Свиридина АИ., Петроковец М.И. и др. – М.: Наука, 1972. – 202 с.
12. Бартечев Г.М., Зеленец Ю.В. Релаксационные явления в полимерах. – Л.: Химия, 1972. – 376 с.

Надійшла до редакції 18.04.2013