

УДК 678.01:53+678.01:54

**О СВЯЗИ ИЗНОСА С ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ  
ПОЛИМЕРОВ**

*C. B. Ратнер, Е. Г. Лурье*

Истирание — сложный процесс разрушения поверхности, который можно разделить [1, 2] на следующие стадии: 1) контактная деформация поверхности; 2) многократное передеформирование поверхности слоя выступами контртела, приводящее к изменению свойств этого слоя; 3) разрушение слоя с последующим отделением частиц износа. Если первая стадия является в основном механическим процессом, то во второй и третьей большую роль должны играть физико-химические явления, особенно для полимерных материалов, которые склонны к механо-химической деструкции. В данной статье рассматривается истирание полимерных материалов с точки зрения тех физико-химических изменений, с которыми связаны процесс износа и его интенсивность.

**О механизме износа и механо-химической деструкции.** Износ полимерных материалов [3—5], как и других твердых тел [1], в общем случае происходит путем многократного деформирования поверхности выступами контртела. Такой износ называется усталостным. В частном случае, когда число таких актов невелико (один или несколько), износ носит название абразивного. Тенденция к усталостному или абразивному износу может быть выявлена при варьировании нагрузки. А именно, связь износа  $I$  с нагрузкой  $P$  имеет вид [6, 7]:

$$I = I_1 P^\alpha, \quad (1)$$

где  $I_1$  — износ при нагрузке, принятой за единицу ( $P = 1 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ),  $\alpha$  — константа материала при его истирании по данному контртелу, специфичная для усталостного износа. Она симбатна числу актов, необходимых для разрушения поверхности при истирании:

$$\alpha = 1 + \beta \delta = 1 + 3\beta \log n_{\%}, \quad (2)$$

где  $\beta$  — характеристика поверхности контртела;  $\delta$  — характеристика со противляемости материала утомлению; она одинакова при объемном и контактном утомлении [5] и однозначно связана с  $n_{\%}$  — числом циклов утомления, необходимых для уменьшения исходной прочности вдвое [3]. Минимальное значение  $\alpha = 1$  наблюдается при абразивном износе [8].

Было показано [9], что для эластичных полимеров тенденция к усталостному механизму износа усиливается при увеличении сил взаимодействия в материале, характеристикой которых является величина  $n_{\%}$ . При этом в согласии с формулой (2) всегда наблюдается рост  $\alpha$  [3, 10].

Одним из способов повышения усталостной выносливости полимеров может быть введение специальных добавок — противоутомителей. Эти стабилизаторы, являясь по своей природе антиоксидантами, повышают усталостную выносливость полимера [11]. Действительно, было показано [10], что с введением стабилизаторов в резины характеристика  $\delta$  растет. Тогда, согласно формуле [2], должна увеличиваться и величина  $\alpha$ . Это и видно из табл. 1, где сопоставлены характеристики  $\delta$  и  $\alpha$  для вулканизатора СКН-26 с разными стабилизаторами\*.

К сожалению, влияние стабилизаторов при утомлении пластических масс не изучено. Однако для них следует искать противоутомительные добавки среди обычных термостабилизаторов по следующим соображениям.

Согласно флюктуационной теории прочности [12] разрушение вызывается тепловым движением, а нагрузка только снижает активационный барьер, уменьшая тем самым долговечность до величины, соизмеримой со временем опыта; при этом разрушение происходит в основном путем разрыва химических связей. Можно полагать, что и при истирании, хотя и

Таблица 1

Влияние стабилизации на характеристики усталостного разрушения  $\delta$  и износа  $\alpha$  для саженаполненной резины на основе СКН-26

Стабилизатор	$\alpha$	$\delta$
Без стабилизатора	2,7	29
4010	2,9	42
НОНОКС	3,4	49

Таблица 2

Сопоставление изменения вязкости пластмасс при износе с изменением  $\alpha$

Полимер	Характеристическая вязкость			$\frac{\eta_{ш} - \eta_c}{\eta_0}$	$\alpha_c - \alpha_{ш}$
	до истирания, $\eta_0$	после истирания шкуркой, $\eta_{ш}$	сеткой, $\eta_c$		
Полиамид 68	0,9	0,6	0,4	0,2	1,0
Полиэтилен высокого давления	1,2	1,0	0,9	0,1	0,9
Поливинилхлорид	0,8	0,7	0,6	0,1	0,6
Поликарбонат	0,6	0,5	0,5	0	0,2
Полистирол	0,85	0,5	0,5	0	0,1

более сложном виде разрушения, наблюдается тот же механизм. В подтверждение этого соображения приводятся следующие экспериментальные данные.

а. Температурная зависимость времени разрушения при износе подчиняется [13, 14] соотношению, аналогичному статическому разрыву [12]:

$$I = \text{const } e^{-(U_0 - BP) / RT}, \quad (3)$$

где  $RT$  — энергия теплового движения,  $U_0$ ,  $B$  — константы.

б. При истирании происходит механо-химическая деструкция полимера. Это видно из табл. 2; вязкость продуктов износа (крошки) меньше, чем у исходного образца. Разумеется, разрыв молекул происходит как при абразивном износе (истирание по шкурке, т. е. острыми выступами), так и при усталостном износе (истирание по металлической сетке, т. е. тупыми выступами). При этом в случае усталостного износа механо-химические процессы должны играть большую роль, ибо они происходят не только при отделении частиц, но и при утомлении поверхности, облегчающем разрушение. Вязкость крошки полимера при истирании тупыми вы-

\* Данные получены совместно с Г. С. Клитеником.

ступами, как правило, уменьшается сильнее, чем при истирании острыми выступами. Если же материал хрупкий (полистирол, поликарбонат), то он изнашивается в основном абразивно как по шкурке, так и по сетке [7, 15], т. е. разность величин  $\alpha_c - \alpha_{sh}$  при истирании по этим двум поверхностям мала (табл. 2). Поэтому для этих двух полимеров не наблюдается разницы в значениях вязкости крошки после истирания по сетке и по шкурке. Более того, может возникнуть даже противоположный эффект, поскольку при одинаковом механизме износа на величину молекулярного веса полимеров влияет размер отделяющихся частиц: чем крупнее частицы износа, тем меньше их поверхность и, следовательно, меньше степень механической деструкции. Это и было обнаружено для двух указанных полимеров в нашей предыдущей работе [16].

Таким образом, износ — активационно-кинетический процесс, при котором разрушение происходит через разрыв химических связей, активируемый механической энергией. Старение — также процесс разрыва химических связей, но под влиянием других факторов (свет, тепло,  $O_2$  и др.). Поэтому в механическом поле старение эластомеров происходит с меньшей энергией активации [17]. Но в таком случае повышение химической стабильности полимера должно сказаться и на его долговечности, в том числе и на износостойкости. При этом в первую очередь следует ожидать увеличения  $\alpha$ . Ибо ее величина отражает тенденцию к усталостному механизму износа. Наличие же такого механизма открывает возможность влияния на его характеристики путем введения в полимер противоутомительных добавок, а механо-химический характер утомления позволяет искать эти добавки среди обычных термостабилизаторов. Рассмотрим результаты экспериментов.

Таблица 3  
Характеристики износа пластмасс с различными стабилизаторами

Полимер	Стабилизатор	$\alpha$	$\Delta\alpha$	Износ по		
				сетке, $мм^3/m \cdot см^2$		шкурке, $мм^3/m \cdot см^2$
				$I_1$	$I_5$	
Полиформальдегид	Без стабилизатора	3,1	—	0,1	10	4,3
	Сантовар О	4,9	1,8	0,001	2	4,4
	Азотокислый радикал	4,4	1,3	0,004	7	4,5
	Двухъядерный фенол	3,1	0	0,04	5	4,4
	Дифениламин	3,1	0	0,1	10	4,0
Полипропилен	Без стабилизатора	1,4	—	3,2	27	—
	Топанол	2,0	0,6	3,0	80	—
	Топанол + пигмент	2,6	1,2	1,0	66	—
Полиамид АК-7	Без стабилизатора	1,3	—	0,9	10	1,3
	НФД	2,2	0,9	0,09	4	1,1
	$\beta$ -Нафтиловый эфир пираминфосфористой кислоты (НЭПКФ)	2,2	0,9	0,07	3	1,1
	Без стабилизатора	2,0	—	0,2	5	1,1
Полиамид 68	НФД	2,4	0,4	0,004	1,8	1,2
	Неозон Д	2,2	0,2	0,04	1,4	1,1
	Антрацен	2,0	0	0,12	3	—
	НЭПКФ	2,0	0	0,2	5	—
	Ионолпирокатехинфосфит	2,0	0	0,2	5	—
	4,6-Дитретбутил-4-Метилфениловый эфир салицилфосфористой кислоты	2,0	0	0,2	5	—
	2,4,6-Тритретбутилфениловый эфир салицилфосфористой кислоты	2,0	0	0,2	5	—
	Без стабилизатора	2,0	0	0,2	5	—

**Стабилизация и износ пластмасс.** Роль стабилизации для ряда кристаллических антифрикционных материалов изучалась при истирании их по металлической сетке. В этих условиях наиболее сильна тенденция к усталостному механизму, т. е. величина  $\alpha$  для всех материалов существенно больше единицы.

Ввиду нелинейной зависимости  $I$  от  $P$  при усталостном износе (см. формулу (1)), для характеристики износа пластмасс в табл. 3 приведены две величины  $I_1$  и  $\alpha$ . При этом, в отличие от  $\alpha$ , которая является константой материала,  $I_1$  — условная характеристика: сравнительный износ разных материалов при разных нагрузках различается; для сравнения в табл. 3 дана величина  $I_5$  (износ при  $P = 5 \text{ кГ/см}^2$ ). Кроме того, для выявления роли стабилизаторов \* при абразивном износе ( $\alpha = 1$ ) приведены значения  $I_{\text{ш}}$  износа по шкурке при  $P = 1 \text{ кГ/см}^2$ .

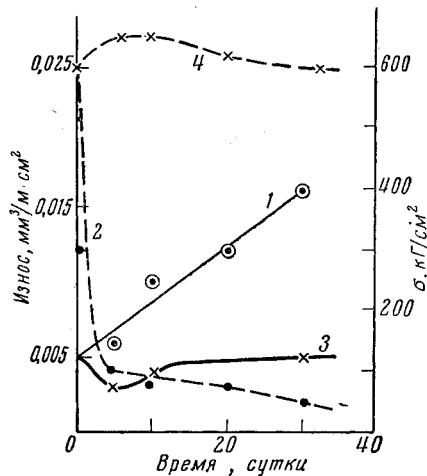
**Полиформальдегид.** Стабилизация полиформальдегида (ПФА) осуществляется обычно путем введения полиамида и добавок радикального типа. Приготовить образцы из совершенно нестабилизированного ПФА практически невозможно, поэтому контрольной партией в наших опытах является полустабилизированный ПФА, в который добавлен только полиамид. Из табл. 3 видно, что добавка 2,5-дитретбутилгидрохинона (сантовар О) и стабильного азотокислого радикала, которые являются наиболее эффективными стабилизаторами [18, 19], приводят к резкому росту величины  $\alpha$ . Введение двухъядерного фенола, хотя и не изменяет  $\alpha$ , повышает износостойкость ПФА, и только дифениламин практически не влияет на характеристики износа.

Истирание ПФА с добавкой наиболее эффективного противоутомителя сантовара О проводили также после термо- и светостарения. При этом величина  $\alpha$  не изменялась по сравнению с исходным образцом до старения, а потому сравнение материалов можно делать по величине износа  $I_1$ . На рисунке видно, что при облучении УФ-светом износ растет по мере увеличения времени старения. В случае же теплового старения износ мало меняется и в некоторой области даже уменьшается (кривая 3). Примерно те же закономерности получены и для простых механических свойств, в частности для прочности при разрыве (кривые 2, 4) \*\*. Мы видим, что сантовар О, хотя и неэффективен при световом старении, является хорошим термостабилизатором и одновременно противоутомителем.

**Полипропилен.** Добавка стабилизатора топанола к полипропилену также вызывает рост величины  $\alpha$ . Интересно отметить, что еще больший эффект ( $\Delta\alpha = 1,2$ ) получен в случае введения не только стабилизатора радикального типа, но и пигmenta, который является стабилизатором надмолекулярной структуры полипропилена.

\* В стабилизации материалов принимали участие: В. В. Гурьянова — по полиформальдегиду, Б. И. Пашенин — по полипропилену, И. И. Левантовская и П. М. Танунина — по полиамидам.

\*\* Данные получены совместно с В. В. Гурьяновой.



Влияние старения ПФА под действием УФ-света (1, 2) и тепла (3, 4) на величины износа (1, 3) и прочности при разрыве (2, 4)

**Полиамид АК-7.** Термостабилизаторы, введенные в полиамид АК-7, также приводят к существенному росту величины  $\alpha$ ;  $\Delta\alpha \approx 1$ .

**Полиамид 68.** Среди ряда стабилизаторов полиамида 68, приведенных в табл. 3, следует особенно выделить три добавки: неозон Д, ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамин (НФД) и термообработанный антрацен, так как остальные оказались неэффективными при истирании. Действие указанных стабилизаторов заключается в основном в повышении износостойкости полиамида 68, а величина  $\alpha$  при этом мало меняется. Правда, в случае первых двух стабилизаторов, особенно эффективных при термоокисительной деструкции [20], наблюдается также некоторый рост величины  $\alpha$ ;  $\Delta\alpha = 0,2 - 0,4$ .

Разумеется, если износ абразивен, то введение стабилизаторов неэффективно, ибо процесс разрушения поверхностного слоя настолько кратковременный, что стадия подготовки слоя практически исчезает: контактная деформация (первая стадия) сразу же приводит к микрорезанию (третья стадия). Поскольку регулирование радикальных процессов при использовании добавок реализуется в течение промежуточной стадии — утомления поверхностного слоя, то отсутствие этой стадии при абразивном износе исключает возможность влияния добавок подобного рода на процесс износа.

Это и видно из табл. 3, где износ по шкурке ( $\alpha = 1$ ) не зависит от наличия или отсутствия добавок, хотя и при таком износе происходит механо-химическая деструкция (табл. 2).

Авторы выражают благодарность М. С. Акутину, К. Н. Власовой, В. В. Гурьяновой, В. В. Ковриге, Г. С. Клитенику, Б. М. Коварской, И. И. Левантовской, Б. И. Пашенину и П. М. Тануниной за предоставленные материалы и обсуждение результатов.

## Выводы

1. При истирании полимеров всегда происходит механо-химическая деструкция.

2. Если износ абразивен, то он не может быть ослаблен введением стабилизаторов, поскольку отсутствует стадия утомления поверхностного слоя.

3. Лишь при усталостном износе добавка термостабилизаторов приводит к увеличению показателя  $\alpha$ , характеризующего сопротивление материала утомлению, или к увеличению износостойкости, если  $\alpha$  неизменно.

4. Анализ износа как усталостного процесса и опытные данные указывают на возможность одновременного регулирования усталостной выносимости и износостойкости полимерных материалов за счет увеличения их химической стабильности.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
16 II 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Крагельский, Трение и износ, Машгиз, 1962.
2. С. Б. Ратнер, Фрикционный износ резин, Изд. «Химия», 1964, стр. 31.
3. С. Б. Ратнер, Докл. АН СССР, 150, 848, 1963.
4. М. М. Резниковский, Каучук и резина, 1960, № 9, 33.
5. И. В. Крагельский, Е. Ф. Непомнящий, Изв. АН СССР, Механика, 1963, № 5, 190.
6. С. Б. Ратнер, Г. С. Клитеник, Заводск. лаб., 1959, № 11, 1375.
7. С. Б. Ратнер, И. И. Фарберова, Пласт. массы, 1960, № 9, 61.
8. С. Б. Ратнер, Докл. АН СССР, 144, 327, 1962.
9. Г. С. Клитеник, С. Б. Ратнер, Каучук и резина, 1960, № 3, 19.
10. С. Б. Ратнер, Г. С. Клитеник, Е. Г. Лурье, Теория трения и износа, Изд. «Наука», 1965, стр. 156.
11. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.

12. С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, 1957, № 11, 78.
  13. С. Б. Ратнер, Диссертация, 1964.
  14. С. Б. Ратнер, Е. Г. Лурье, Докл. АН СССР, 166, 151, 1966.
  15. С. Б. Ратнер, Докл. АН СССР, 135, 294, 1960.
  16. Е. Г. Лурье, С. Б. Ратнер, Пласт. массы, 1962, № 11, 47.
  17. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
  18. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман и др., Высокомолек. соед., 5, 644, 1963.
  19. Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, В. В. Гурянова и др., Высокомолек. соед., 6, 1737, 1964.
  20. И. И. Левантовская, Диссертация, 1964.
- 

## TO THE CONNECTION BETWEEN WEAR AND THERMOCHEMICAL STABILITY OF PLASTICS

*S. B. Ratner, E. G. Lur'ie*

### Summary

Wear is the process of fatigue degradation of the surface. The role of the mechanochemical degradation and the temperature dependance of degradation time say in favour of activation kinetic character of the process. The first fact gives hope to regulate wear by antifatigue additives and the second to use as the additives the ordinary stabilizers. The experimental data are presented which confirm these assumptions.