

УДК 678.674:621.893

ТЕРМОФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ
САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ ПЛАСТМАСС НА ОСНОВЕ
ПОЛИАРИЛАТОВ

*И. А. Грибова, В. В. Коршак, А. Н. Чукаевская,
А. П. Краснов, С. В. Виноградова*

Строение звена и цепи макромолекулы являются важнейшими факторами, определяющими свойства полимеров [1]. Значительное влияние на свойства композиционных пластмасс оказывает химическая природа полимерного связующего. В связи с этим при разработке антифрикционных пластмасс с целью получения материалов с заранее заданными свойствами представляло значительный интерес установление взаимосвязи между химическим строением полимера и фрикционными свойствами полимерного материала, полученного на его основе. Такое исследование приобретает большую актуальность в связи со значительной практической ценностью полимерных антифрикционных материалов.

В качестве объекта исследования нами были выбраны антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы (АСП), полученные на основе термостойких полизэфиров — полиарилатов и твердой смазки дисульфида молибдена.

Выбор полиарилатов различного химического строения в качестве связующих антифрикционных пластмасс был основан на том, что они обладают относительно высокой теплостойкостью в сочетании с плавкостью и растворимостью, что позволяет легко перерабатывать их в изделия. Содержание полимера и наполнителя во всех композициях оставалось постоянным, что позволяло нам оценить роль полимерного связующего при трении АСП.

Для исследования влияния таких факторов как жесткость, «ароматичность», плотность упаковки, объем боковых заместителей, наличие гетероатомов и полярных групп в макромолекуле полимеров на термофрикционные свойства АСП, полученных на их основе, нами были выбраны полиарилаты, синтезированные на основе терефталевой, изофталевой и угольной кислот и различных бисфенолов, у которых фенольные гидроксилы находятся у двух различных ароматических ядер, соединенных между собой через центральный углеродный атом, а также содержащих различные заместители в ароматических ядрах.

Известно [2—5], что характер заместителей у центрального углеродного атома, а также их размер и расположение оказывают существенное влияние на теплостойкость и физико-механические свойства полиарилатов.

Исследование термофрикционных свойств АСП проводили на машине трения типа И-47 [6] (торцевое трение) при нагрузке $2 \text{ кг}/\text{см}^2$ и скорости скольжения $2 \text{ м}/\text{сек}$. Температуру на поверхности трения регулировали внешним обогревом (скорость нагревания $\sim 5 \text{ град}/\text{мин}$).

В таблице приведены физико-механические свойства полиарилатов и АСП, полученных на их основе. Как видно из таблицы, полиарилаты располагаются в следующий ряд по увеличению жесткости цепи макромолекулы: «Дифлон» < ДМ-1 < Ф-1 < Ф-2 < Д-9.

Физико-механические свойства полимеров и АСИ

Физико-механические свойства синтетических полимеров

Физико-механические свойства АСИ на основе полимеров

Марка связующего	Структурная формула звена	Физико-механические свойства АСИ на основе полимеров									
		приведенная вязкость, дл/г	температура размягчения, °С	тврдость, кГ/мм²	ударная вязкость, кГ·см/см³	относительное удлинение при разрыве, %	разрывная прочность, кГ/см²	коэффициент трения	интенсивность линейного износа	ударная вязкость, кГ·см/см³	тврдость, кГ/мм²
•Дифлон*		1,4 *	180	14	50—100	100—150	600	0,1	1,0·10⁻¹⁰	5—7	18—20
ДМ-1		0,8—1,0	240	15	45—50	40—50	600	0,08	1,25·10⁻¹⁰	4,5—5	18—20
Ф-4		0,8	270	16	12—15	30	700	0,07	2,2·10⁻¹⁰	3,0	800
Ф-2		0,7	320	18	8	20	700—720	0,07	2,3·10⁻¹⁰	2,5—3	800—1000
* Изделия расплава.		0,8	360	18—20	8—10	15—20	700—750	0,06	2,5·10⁻¹⁰	2,5—3	28—30
											800—1000

Увеличение жесткости цепи макромолекулы в ряду полиарилатов от дифлона до Д-9 (таблица) приводит как к возрастанию теплостойкости, так и к изменению комплекса их физико-механических свойств: твердость увеличивается, ударная вязкость уменьшается, эластичность также снижается, о чем свидетельствует уменьшение величины относительного удлинения при разрыве пленок из этих полимеров.

На рис. 1 показано изменение коэффициента трения с температурой для АСП, полученных на основе вышеуказанных полиарилатов.

Как видно из этого рисунка, ход термофрикционной кривой аналогичен для всех АСП. У всех исследованных материалов сохраняются основ-

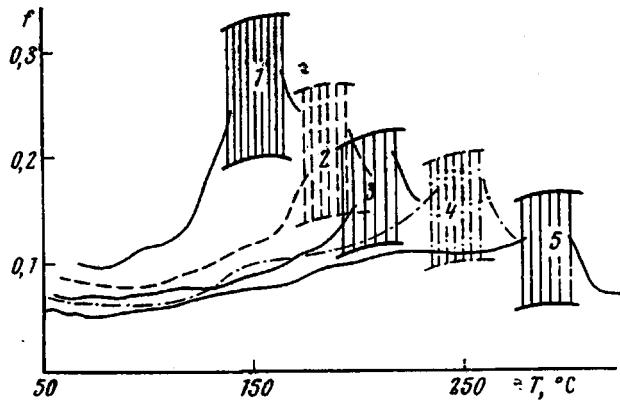


Рис. 1. Термофрикционные кривые АСП, полученные на основе различных полиарилатов:
1 — «Дифлон»; 2 — ДМ-4; 3 — Ф-4; 4 — Ф-2; 5 — Д-9; f — коэффициент трения

ные зоны зависимости коэффициента трения от температуры: зона наименьшего значения коэффициента трения; изменения коэффициента трения (в данном случае повышение коэффициента трения); «заедания» (заштрихованная область); зона снижения коэффициента трения.

Однако, несмотря на аналогичный характер термофрикционных кривых, приведенных на рис. 1, величина коэффициента трения в каждой из этих зон, а также их температурные границы существенно различаются в зависимости от жесткости цепи макромолекулы полиарилатов.

Так, наибольший коэффициент трения в первой зоне $\sim 0,1$ характерен для материала, в котором в качестве связующего был использован поликарбонат — дифлон. Наименьший коэффициент трения $\sim 0,05$ имеет материал, полученный на основе полиарилата Д-9, синтезированного на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4,4-оксифенил)флуорена.

Как видно из таблицы, полиарилат Д-9 имеет самую высокую твердость по Бринелю ($18-20 \text{ кГ}/\text{мм}^2$), но проявляет повышенную хрупкость, о чем свидетельствует снижение его ударной вязкости ($A = -8-10 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{мм}^2$) и относительного удлинения пленок при разрыве (15–20%).

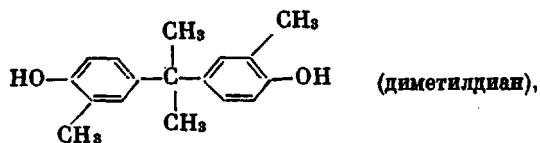
Материал на основе поликарбоната дифлон имеет меньшую твердость по Бринелю ($14 \text{ кГ}/\text{мм}^2$) и повышенную эластичность (ударная вязкость $\sim 50 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{мм}^2$). Остальные материалы занимают промежуточное положение.

Таким образом, чем более жесткой является цепь макромолекулы связующего полиарилата, тем большей твердостью, меньшей эластичностью и меньшим значением коэффициента трения обладает самосмазывающаяся пластмасса на его основе.

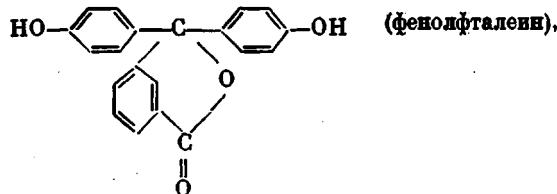
Температурные границы заедания, т. е. температурный предел использования самосмазывающегося материала, также существенно зависят

сят от жесткости цепи полиарилата. Так, область заедания сдвигается со 150—170° для материала на основе дифлона до 270—300° для материала на основе полиарилата Д-9 (рис. 1).

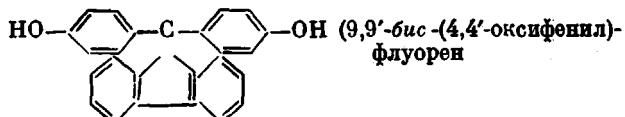
Исследование взаимосвязи между термофрикционными свойствами самосвязывающихся пластмасс и строением полимерного связующего вызывало необходимость рассмотреть влияние объема и ароматичности бокового заместителя у центрального углеродного атома бисфенолов, использованных при получении полиарилатов. Этот вопрос наиболее удобно рассмотреть на материалах, в которых в качестве связующего использованы полиарилаты ДМ-1, Ф-2 и Д-9 (таблица). Для этих полиарилатов характерно то, что все они получены на основе терефталевой кислоты и различных бисфенолов. Так, при получении полиарилата ДМ-1 использован бисфенол следующего строения:



полиарилата Ф-2



полиарилата Д-9



При рассмотрении строения приведенных выше бисфенолов видно, что они в значительной степени отличаются друг от друга степенью ароматичности за счет различных заместителей у центрального углеродного атома. У полиарилата ДМ-1 заместителями у центрального углеродного атома являются метильные группы. У полиарилатов Ф-2 и Д-9 центральный углеродный атом входит в состав сложных циклических структур — фталидной и флюореновой, что обуславливает большую жесткость полимерных цепей.

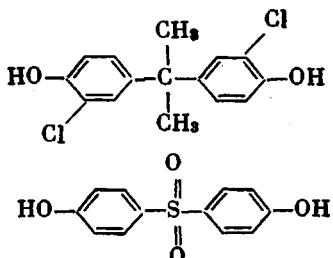
Рассмотрение термофрикционных кривых пластмасс, полученных на основе полиарилатов ДМ-1, Ф-2 и Д-9 (рис. 1, кривые 2, 4, 5), показывает, что увеличение объема и ароматичности заместителя у центрального углеродного атома бисфенола приводит к снижению величины и стабилизации коэффициента трения в широком диапазоне температур и сдвигу зоны заедания в область более высоких температур.

Регулярность строения полимерной цепи полиарилатов также существенно сказывается на фрикционных свойствах самосвязывающихся пластмасс, что можно видеть при сопоставлении термофрикционных свойств АСП на основе полиарилатов Ф-1 и Ф-2. При синтезе этих полимеров использован фенолфталеин и следующие дикарбоновые кислоты: изофталевая и терефталевая соответственно, различающиеся расположением карбоксильных групп в ароматическом ядре (*мета-* и *пара*-положение).

Увеличение регулярности цепи макромолекулы полиарилата приводит к снижению величины коэффициента трения и к сдвигу зоны заедания в область повышенных температур для материала, полученного на основе более регулярно построенного связующего.

Значительный интерес представляло также исследование влияния полярных группировок и гетероатомов, содержащихся в молекуле полиарилата, на термофрикционные свойства АСП.

С этой целью в качестве связующих АСП были использованы полиарилаты, содержащие полярные группировки — Cl и —SO₂—, полученные на основе терефталевой кислоты и бисфенола следующего строения:



На рис. 2 и 3 приведены термофрикционные кривые АСП, полученных на основе этих полиарилатов в сравнении с термофрикционными кривыми АСП, полученных на основе полиарилатов аналогичного строения, но не содержащих полярных групп (ДМ-1 и Ф-2).

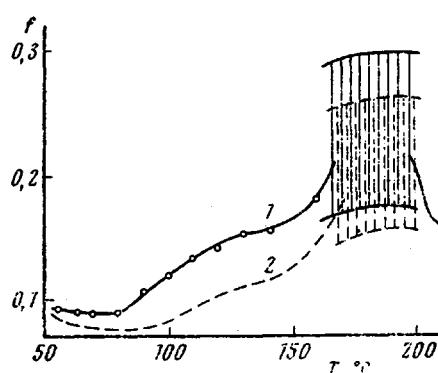


Рис. 2. Термофрикционные кривые АСП, полученные на основе хлорсодержащего полиарилата (1) и ДМ-1 (2)

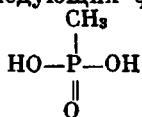
бильный характер: происходило резкое колебание коэффициента трения в области его высоких значений (заштрихованная область).

Такое возрастание коэффициента трения у АСП, полученных на основе полиарилатов, содержащих полярные группировки в молекуле, обусловлено, по-видимому, возрастанием межцепного взаимодействия полимерного связующего, что приводит к возрастанию сопротивления при трении.

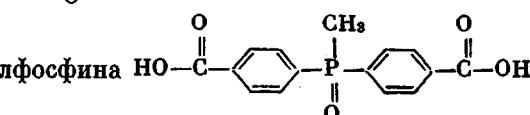
Помимо исследования термофрикционных свойств АСП на основе полиарилатов, содержащих полярные группировки, значительный интерес представляло изучение этих свойств у АСП, полученных на основе фосфорсодержащих полиарилатов.

С этой целью в качестве связующих АСП были использованы полиарилаты, полученные на основе следующих фосфорсодержащих соединений:

метилфосфиновая кислота



окись бис-(карбоксифенил)метилфосфина



На рис. 3, б приведены термофрикционные кривые фосфорсодержащих АСП в сравнении с термофрикционной кривой АСП, полученного на основе полиарилата Ф-2, имеющего аналогичную структуру, но не содержащего фосфора.

Как видно из этого рисунка, характерной особенностью фосфорсодержащих материалов (рис. 3, б) является почти полное отсутствие зоны заедания. Фосфорсодержащие АСП переходят к плавлению, характеризующему снижение коэффициента трения в области повышенных темпера-

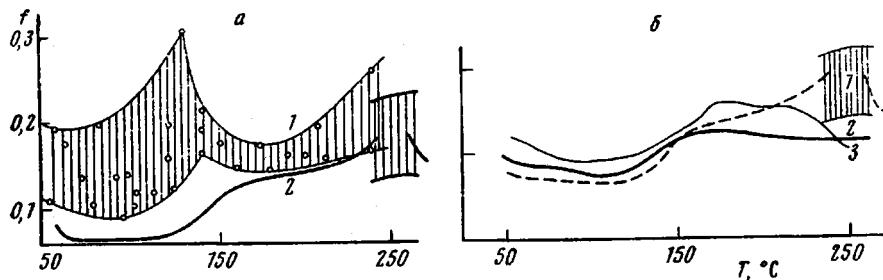


Рис. 3. Термофрикционные кривые АСП, полученные на основе серусодержащего (а) и фосфорсодержащих (б) полиарилатов:

а: 1 — серусодержащий полиарилат; 2 — полиарилат Ф-2; б: 1 — полиарилат Ф-2; 2 — полиарилат, полученный с окисью бис-(4,4'-карбоксифенил)метилфосфина; 3 — полиарилат, полученный с метилфосфиновой кислотой

тур (после 200°) без заедания, характерного для материалов, не содержащих фосфорорганических группировок в связующем.

По-видимому, отсутствие зоны заедания для материалов АСП, полученных на основе фосфорсодержащих полиарилатов, связано с возможными механо-химическими процессами, происходящими при трении полимерных материалов, которые приводят к модификации поверхностных слоев и к понижению самослипания, что ведет к снижению заедания и схватывания и расширению температурных границ их применения.

Таким образом, проведенное исследование показало, что химическое строение полиарилатов оказывает существенное влияние на термофрикционные свойства АСП, полученных на их основе.

Авторы выражают благодарность П. М. Валецкому, С. Н. Салазкину, В. А. Панкратову, А. И. Баскакову, З. Я. Фоминой, А. С. Когану за представление образцов полимеров.

Выводы

1. Изучена взаимосвязь между химическим строением полимерного связующего и фрикционными свойствами самосмазывающихся пластмасс на их основе.

2. Показано, что увеличение жесткости полимерной цепи связующего положительно сказывается на фрикционных свойствах полимерных материалов, а также приводит к расширению температурных границ их использования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1969

Литература

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Н. Баскаков, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 7, 1633, 1965.
3. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 308.

4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1689, 1965.
 5. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
 6. И. В. Крагельский, Трение и износ, изд-во «Машиностроение», 1968.
-

THERMOFRictionAL BEHAVIOR OF SELFlUBRICATING RESINS ON THE BASIS OF POLYARYLATES

*I. A. Gribova, V. V. Korshak, A. N. Chumaeuskaya,
A. P. Krasnov, S. V. Vinogradova*

Summary

Frictional behavior of filled polymers is determined to considerable extent by the chemical nature of the polymer bounder. Thermo frictional behavior of filled polyarylates of varies structure and changes in the properties with the temperature have been studied. Effects of the chain rigidity, packing density, side groups, regularity of the chain, presence of heteroatoms and polar groups in the molecules of the bounder have been discussed.
