

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64:539.62

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

*Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С.-С. А.,
Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Мгеладзе Б. М.,
Генин Я. В., Чумаевская А. Н.*

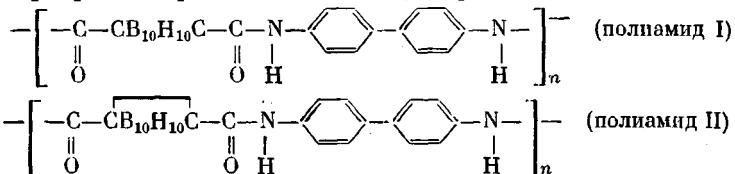
Исследовано влияние химического строения карборансодержащих полиамидов на их антифрикционные свойства при повышенных температурах. Показано, что улучшенные антифрикционные свойства *m*-карборансодержащих полиамидов обусловлены как их высокой термической устойчивостью, так и способностью образовывать в процессе трения значительные количества водорода. Высказано предположение о том, что роль водорода как регулятора трения сводится к ингибиции окислительных процессов при трении.

Полимерные антифрикционные материалы, это, как правило, наполненные многокомпонентные системы, свойства которых в значительной мере определяются химической природой полимерного связующего. При эксплуатации такие материалы подвергаются воздействию различных факторов, в том числе высокой температуры и кислорода, что приводит к сокращению сроков их службы и ухудшению смазочных свойств.

В связи с этим для разработки антифрикционных полимерных материалов, работоспособных при высоких температурах, большое значение имеют исследования физико-химических, и, в частности, деструктивных процессов, протекающих на поверхности трения, а также выявление влияния этих процессов на антифрикционные свойства полимерных материалов.

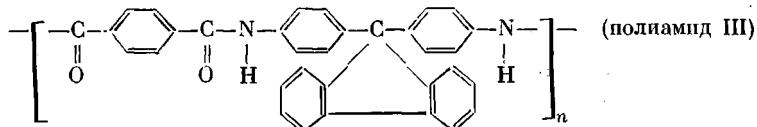
Большой интерес как связующее антифрикционных полимерных материалов представляют карборансодержащие полимеры, в частности полиамиды [1]. Их отличительным свойством является специфическое поведение при высоких температурах, заключающееся в склонности к образованию спицых недеформируемых продуктов с высоким выходом — «пирополикарборапов» [2].

В настоящей работе исследовано влияние химического строения карборансодержащих полиамидов, которые определяют характер деструктивных процессов при трении, на антифрикционные свойства наполненных систем на их основе. В качестве объектов исследования были выбраны полиамиды, полученные поликонденсацией бензидина с дихлорангидридами 1,7-*m* и 1,12-*n*-карборандикарбоновых кислот [3, 4]



Для сравнения в аналогичных условиях был исследован ароматический полиамид на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и терефтале-

вой кислоты [5], не содержащий карборановых фрагментов



Выбор в качестве объектов исследования полимеров указанного строения позволил выявить влияние как карборановых фрагментов в полиамидной цепи, так и их изомерии на антифрикционные свойства ароматических полиамидов. В качестве антифрикционного наполнителя использовали графит Тайгинский марки ЭУТ-1, ГОСТ 10274-65, содержание которого составляло 80 вес. %.

Исследование антифрикционных свойств композиций проводили на машине торцевого трения И-47КМ [6] при нагрузке $\sim 2 \text{ кГ/см}^2$ и скорости скольжения $\sim 2 \text{ м/сек}$. Температуру на поверхности трения поддерживали с помощью внешнего обогрева. Скорость подъема температуры при термофракционных испытаниях

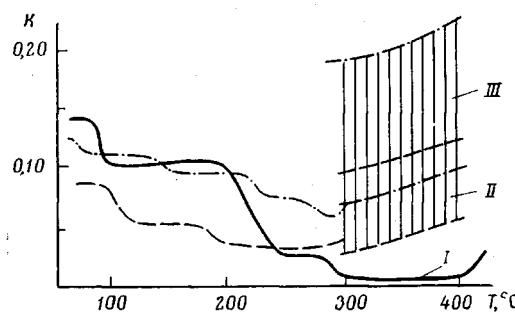


Рис. 1. Термофрикционные кривые наполненных антифрикционных пластмасс на основе полиамидов I-III (K – коэффициент трения)

~ 10 град/мин. Образцы для исследований (втулки с диаметром 2×12 и высотой 15 мм) получали путем компрессионного прессования. Контртело – такая же втулка из хромистой стали, обработка по $\nabla 9$. Деструкцию полимеров проводили в изотермических условиях в среде чистого кислорода (400 тор) в диапазоне температур 250 – 450° в течение 1 часа нагревания при каждой температуре с последующим анализом газообразных продуктов разложения на хроматографе «Цвет-4». Исследование образующихся в процессе трения поверхностных слоев антифрикционной пластмассы и контртела осуществляли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «ДРОН-1».

Исследование термофрикционных свойств наполненных композиций на основе полиамидов выявило существенное влияние на них химического строения полимерного связующего, а именно влияние присутствия карборановых фрагментов в полимерной цепи и их изомерной формы. Как видно из рис. 1, при относительно низких температурах (до $\sim 200^\circ$) наименьшим значением коэффициента трения ($\sim 0,05$) обладает композиция на основе полиамида II, содержащего π -карборановые фрагменты, а композиции на основе полиамидов I и III обладают коэффициентом трения $\sim 0,10$. Более существенные изменения коэффициента трения наблюдаются при дальнейшем увеличении температуры испытаний до $\sim 300^\circ$. Как видно из рис. 1, в интервале температур 200 – 300° наблюдается значительное снижение коэффициента трения с 0,10 до 0,02 композиции на основе m -карборансодержащего полиамида I, в то время как в композициях на основе полиамидов II и III он изменяется незначительно. При дальнейшем повышении температуры испытаний до 400° коэффициент трения композиций на основе полиамидов II и III значительно увеличивается, и трение имеет нестабильный характер, характеризующийся наличием «заедания». В то же время трение композиций на основе m -карборансодержащего полиамида I в области температур 300 – 400° характеризуется отсутствием «заедания»,

а коэффициент трения имеет стабильное и весьма низкое значение, не превышающее 0,01.

Таким образом, на антифрикционные свойства наполненных полимерных систем на основе ароматических полиамидов существенное влияние оказывает как наличие в цепи полиамида карборановых фрагментов, так и их изомерия.

Такое различие в поведении полиамидов в процессе трения при повышенных температурах могло быть обусловлено различием в характере деструктивных превращений, протекающих в полимерном связующем. В связи с этим представляло значительный интерес сравнительное исследование термоокислительной устойчивости полиамидов.

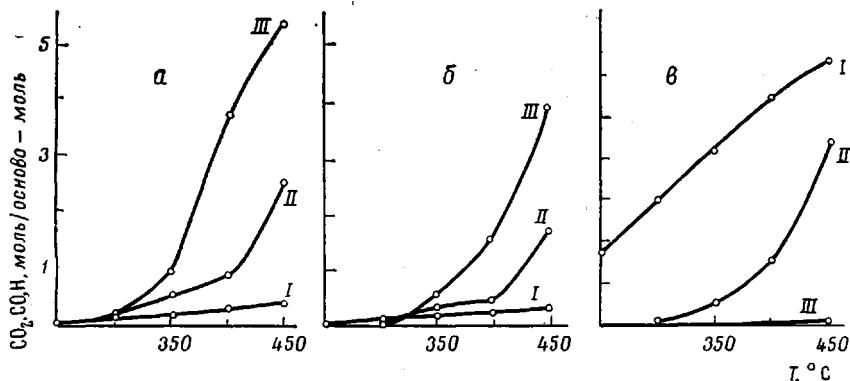


Рис. 2. Количество CO_2 (а), CO (б) и H_2 (в), образующееся при термоокислении полииамидов I–III

Как показали наши исследования, термоокислительная устойчивость полииамидов, так же как и их термофрикционные свойства, зависит от наличия и изомерии карборановых фрагментов. На рис. 2, а, б представлены количества окислов углерода, образующихся при термоокислении исследуемых полииамидов. Анализ кривых, представленных на рисунках, позволяет заключить, что по термоокислительной устойчивости полииамиды располагаются в ряд: I>II>III. Таким образом, введение в цепь макромолекул ароматических полииамидов *n*- и в особенности, *m*-карборановых фрагментов, в значительной мере повышает их термоокислительную устойчивость. К такому же выводу приходят и авторы работы [7].

Сопоставление результатов, полученных при исследовании термофрикционных свойств (рис. 1) и термоокислительной устойчивости полииамидов (рис. 2, а, б), дает основание полагать, что различный характер трения наполненных систем на их основе в значительной мере обусловлен различным их поведением при высоких температурах. Так, в области температур 300–450° происходит глубокое разложение полииамида II и в особенности полииамида III, что, по всей вероятности, и приводит к нестабильному характеру трения. В то же время, как видно из рис. 2, а, б, полииамид I, содержащий *m*-карборановые фрагменты, характеризуется высокой термоокислительной устойчивостью амидных связей и ароматических фрагментов, что, очевидно, обуславливает стабильный характер трения при высоких температурах (рис. 1).

По-видимому, немаловажная роль в стабилизации процесса трения наполненной системы на основе полииамида I принадлежит водороду, образующемуся в больших количествах при его нагревании. Нами была обнаружена корреляция между скоростью выделения H_2 при нагревании исследованных полииамидов и их антифрикционными свойствами. Из рис. 2, в, на котором представлены кривые, характеризующие скорость выделения H_2 , видно, что наибольшая скорость наблюдается у *m*-карборансодержащего полииамида, а наименьшая — у полииамида, не содержащего карборановых

фрагментов. Таким образом, по скорости выделения водорода исследованные полиамиды располагаются в ряд I>II>III. Из сравнения рис. 1 и 2, в видно, что существует прямая зависимость между скоростью выделения H_2 при нагревании полиамидов и стабильностью трения наполненных систем на их основе. Характерно, что полиамид I обладает хорошими смазочными свойствами и в отсутствие наполнителя — графита. На рис. 3 представлена термофрикционная кривая ненаполненного полиамида I. Для сравнения дана термофрикционная кривая ненаполненного полиамида III. Как видно

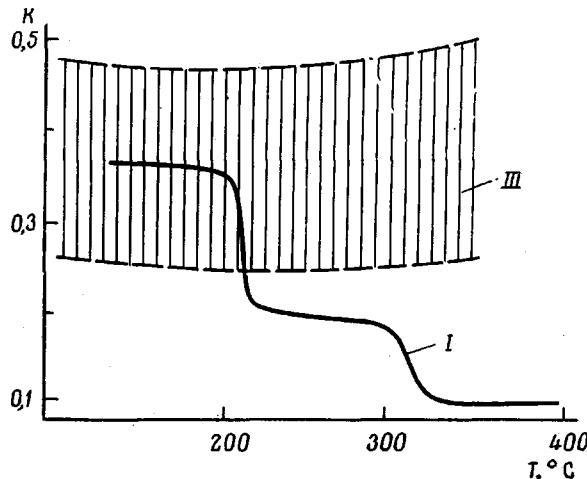
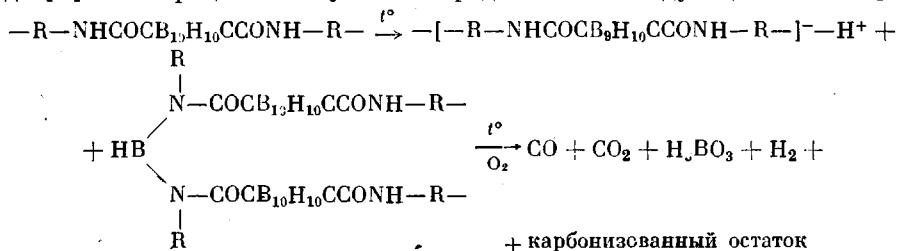


Рис. 3. Термофрикционные кривые ненаполненных полиамидов I и III

из рисунка, полиамид III во всем исследованном интервале температур характеризуется весьма неустойчивым коэффициентом трения и наличием «заедания», в то время как коэффициент трения полиамида I уменьшается с ростом температуры, достигая в области 300–400° значения 0,10. При этом процесс трения полиамида I, в отличие от полиамида III, характеризуется отсутствием «заедания» во всем исследованном интервале температур. Таким образом, улучшенные смазочные свойства *m*-карборансодержащего полиамида обусловлены не только присутствием антифрикционного наполнителя — графита, но и их специфическим поведением при высоких температурах.

Исходя из полученных экспериментальных данных, по-видимому, можно заключить, что наблюдаемое низкое и стабильное значение коэффициента трения полиамида I и наполненных композиций на его основе в значительной мере обусловлено как его высокой термоокислительной устойчивостью, так и способностью выделять в процессе трения при высоких температурах большие количества водорода. Эта особенность *m*-карборансодержащих полиамидов объясняется легкостью расщепления *m*-карборановых фрагментов при высоких температурах под действием амидных групп и, в меньшей степени, влаги до дикарбаундекаборатных структур, которые, претерпевая вторичные превращения, выделяют большие количества водорода [8]. Эти процессы могут быть представлены следующей схемой [9]:



В отличие от полиамида I полиамид II, содержащий *n*-карборановые фрагменты, при нагревании образует водород в значительно меньших количествах вследствие меньшей электроноакцепторности *n*-карборановых ядер по сравнению с *m*-карборановыми [8]. Это обстоятельство, а также недостаточная термоокислительная устойчивость полиамида II, вероятно, и обусловливает худшие смазочные свойства его при высоких температурах. Что касается полиамида III, не содержащего карборановых фрагментов, то еще большее снижение его термоокислительной устойчивости и незначительная скорость выделения H_2 (источником водорода в полиамиде III являются лишь ароматические фрагменты), по-видимому, и приводят к ухудшению его смазочных свойств по сравнению с карборансодержащими полиамидами.

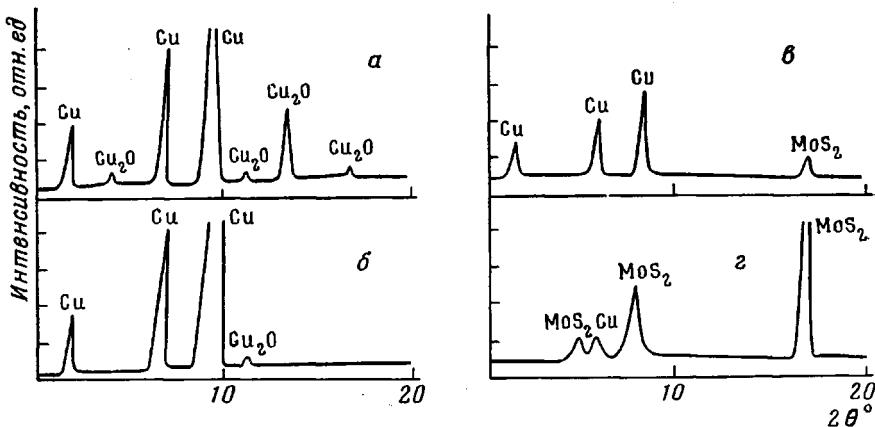


Рис. 4. Дифрактограммы поверхностей:

a — медного контролера, прогретого на воздухе до 350° ; *б* — пленки, образованной на медном контролере при трении антифрикционной пластмассы состава 20% полиамида I+80% графита при подъеме температуры от комнатной до 350° ; *в* — пленки, образованной на медном контролере при трении антифрикционной пластмассы состава 30% полиамида I+60% MoS_2 +10% меди при 200° в течение 10 час.; *г* — пленки, образованной на антифрикционной пластмассе состава *в* при трении по медному контролеру при 200° в течение 10 час.

Роль водорода, как регулятора трения наполненных полимерных систем, по всей вероятности, может быть сведена к созданию восстановительной среды между поверхностями антифрикционной пластмассы и контролера, что должно приводить к ингибированию окислительных процессов и стабилизации процесса трения.

С целью выявления роли водорода как восстановительного агента мы провели исследование структур поверхностных пленок, образующихся при трении методом рентгеновской дифрактометрии, работающей с отраженными от поверхности рентгеновыми лучами.

Как видно из рис. 4, *а*, на дифрактограмме поверхности медного контролера, прогретого до 350° , наряду с рефлексами, соответствующими меди, имеются сильные рефлексы, соответствующие продукту ее окисления — закиси меди. В то же время при трении антифрикционной пластмассы на основе полиамида I и графита по медному контролеру процессы окисления последнего в значительной мере подавляются, что отчетливо видно из дифрактограммы на рис. 4, *б* (наличие лишь одного слабого рефлекса, соответствующего закиси меди). Аналогичные результаты получены и при исследовании поверхностных слоев медного контролера и антифрикционной пластмассы, состоящей из полиамида I, MoS_2 и меди при длительном трении при 200° (рис. 4, *в*, *г*). Как видно, на дифрактограммах отсутствуют какие-либо рефлексы, соответствующие продуктам окисления MoS_2 и меди. В то же время, как известно из литературных данных [10], при трении в тех же условиях антифрикционной пластмассы состава 30% полиарилата Ф-1+60% MoS_2 + 10% Cu на дифрактограмме поверхностного слоя на

стальном контроле обнаруживаются сильные рефлексы, соответствующие продукту окисления дисульфида молибдена — MoO₂. Здесь же отметим, что при высоких температурах полиамид Ф-1 (на основе изофтальевой кислоты и фенолфталеина), так же как и полиамид III, выделяет незначительное количество водорода [11].

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что водород, в больших количествах образующийся при разложении *m*-карборансодержащих полиамидов, создает между поверхностями трения восстановительную среду, что приводит к ингибированию скорости окислительных процессов, протекающих при высоких температурах в наполнителе и контроле. По-видимому, это в значительной мере и обуславливает улучшенные смазочные свойства антифрикционных пластмасс на основе *m*-карборансодержащих полиамидов по сравнению с *n*-карборансодержащими полиамидами, а также полиамидами, не содержащими карборановых фрагментов.

Авторы выражают благодарность Н. И. Бекасовой, Л. Г. Комаровой за предоставление образцов карборансодержащих полиамидов, С. В. Виноградовой, Я. С. Выгодскому за предоставление образцов ароматического полиамида.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Н. И. Бекасова, Бороганические полимеры, «Наука», 1975.
2. Б. М. Мгеладзе, В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. Н. Чумавская, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Сообщ. АН ГрузССР, 81, 101, 1976.
3. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 31, 89.
4. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1761, 1972.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1964; Бюлл. изобретений, 1967, № 14, 95.
6. И. В. Крагельский, А. В. Чичинадзе, Заводск. лаб., 5, 607, 1954.
7. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Ю. Л. Аветисян, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А18, 835, 1976.
8. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.
9. Н. И. Бекасова, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1975.
10. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. В. Виноградов, Я. В. Генин, А. П. Краснов, Д. Я. Цванкин, Б. В. Локшин, Г. Л. Гладышев, И. П. Лапутина, Механика полимеров, 1976, 649.
11. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.

THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE ON THE ANTI FRICTIONAL PROPERTIES OF CARBORANE-CONTAINING POLYAMIDES

Korshak V. V., Gribova I. A., Pavlova S.-S. A., Grivkova P. N.,
Avetisyan Yu. L., Mgeladze B. M., Genin Ya. V., Chumaevskaia A. N.

Summary

The effect of the chemical structure of carborane-containing polyamides on their anti frictional properties at high temperatures has been studied. It is shown that the improved anti frictional properties of *m*-carborane-containing polyamides are caused by both their high thermal stability and the ability to form in the friction process large quantities of hydrogen. It is proposed that the role of the hydrogen as a regulator of friction is in fact to the inhibition of oxidative processes during friction.