

УДК 621.891; 661.7:547.52

В.И. Сытар, Н.М. Евдокименко, А.В. Стовпник, А.П. Ранский

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ СОСТАВА $[Cu(HL)_2X]_2$

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

Разработаны и исследованы антифрикционные покрытия на основе наполненного графитом ароматического полиамида фенилона с использованием в качестве модифицирующей добавки – комплекса меди амидбензимидазол-2-тиокарбонной и неорганической галогенсодержащей кислоты. Изучены триботехнические свойства системы «фенилон – графит – модифицирующая добавка» в зависимости от состава полимерной композиции и природы модифицирующей добавки.

Введение

Современная и, по-видимому, долговременная тенденции в производстве и применении полимерных материалов состоит в поиске рациональных путей использования традиционных полимеров, придав им новые свойства путем модификации. Перспективным полимерным материалом для узлов трения является фенилон – успешно применяется для замены металлов триботехнического назначения [1–3].

Большинство полимерных материалов характеризуется высокой износостойкостью, однако их применение в узлах трения машин и механизмов ограничено низкой теплопроводностью и недостаточной термостойкостью. Надежно работающие фрикционные сопряжения в сочетании с формообразующим термостойким основанием, выполненным, как правило, из металла позволяют создавать тонкие полимерных покрытий [4].

Работоспособность узла трения определит

выбор полимерного материала, оптимальной толщины функционального слоя, оптимальное значение технологических параметров процесса формирования покрытия и ряд других факторов, которые определяются условиями и режимами эксплуатации. Свойства триботехнических покрытий во многом определяются составом [5,6] композиции, изменяя который можно в широких пределах регулировать фрикционные характеристики, получать покрытия различного назначения – как с низким, так и высоким коэффициентом трения.

Наиболее перспективным элементом триботехнических узлов является полимерные покрытия.

Преимущества использования полимерных пленок в качестве антифрикционного материала обусловлено следующими факторами:

– подобно смазке, пленка из термопластичного материала выравнивает напряжения, понижая удельные давления и, следовательно,

величину износа;

- вследствие низкой теплопроводности полимера в зоне трения полимерной пленки образуется температурный градиент, что приводит к уменьшению потенциального взаимодействия поверхностного слоя материалов трущейся пары;

- высокая жесткость, низкая шероховатость поверхности и демпфирующая способность полимерного слоя также уменьшают механическую составляющую силу трения;

- увеличение жесткости полимерного слоя уменьшает ползучесть материала под нагрузкой;

- тонкий слой полимера существенно улучшает теплопроводность, уменьшая градиент как термического расширения, так и влагопоглощения, от которых в большой степени зависит рабочая величина зазора;

- обеспечение заданного уровня адгезионной прочности тонкослойного полимерного покрытия с основанием позволяет избежать существенного дефекта – ослаблением натяга при запрессовке полимерных втулок в металлические обоймы металлополимерных пар трения.

Фенилон в качестве антифрикционного материала используется в тяжело нагруженных узлах трения, которые работают при повышенных температурах. При этом фенилон характеризуется более высоким уровнем износоустойчивости в сравнении с традиционными материалами узлов трения, такими как: медь, бронза, баббит и т.д. Со смазкой фенилон может работать при нагрузках до 20 МПа и скоростях скольжения до 2–3 м/с, при этом обладает небольшим износом [7]. Одним из недостатков фенилона является относительно высокий коэффициент трения (0,4–0,5), приводящий к перегреву узла трения и дальнейшему заклиниванию, что препятствует его применению в узлах трения, работающих без смазки.

Для преодоления недостатков фенилона, описанных выше, на его основе разработано большое количество композитов [8–10]. В качестве наполнителей ароматического полиамида применялись следующие материалы: графит, дисульфид молибдена, нитрид бора, тальк, органосилоксаны, органические и неорганические волокна, фторопласт, оксинитрид кремния-иттрия, оксиды металлов и металлы в чистом виде. Все эти наполнители использовали для выборочного повышения определенного свойства фенилона, причем в большинстве случаев другие свойства материала ухудшались. Для повышения антифрикционных свойств фенилона в его состав вводят твердые слоистые смазывающие материалы: графит, дисульфид молибдена, нитрид бора, тальк, в разных соотношениях полимер-наполнитель [11–13].

Фенилон С2 (ТУ 6-05-226-72) – линейный

гетероцепной сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидную группу – HNCO–, соединенную с обеих сторон фенильными фрагментами, получают эмульсионной поликонденсацией [14] в системе дихлорангидрида терефталевой кислоты со смесью п- и м-фенилендиамина, взятых в эквимольных соотношениях.

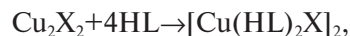
Фенилон С2 представляет собой мелкодисперсный порошок (20–200 мкм) с насыпной плотностью 0,33 г/см³, полученный гетерофазной поликонденсацией п-фенилендиамина и изофталевой кислоты, имеет среднюю молекулярную вязкость 20000–70000 (метод светорассеивания).

Фенилон после синтеза имеет аморфную структуру с температурой стеклования T_{ст}=563 К, но в интервале температур 613–633 К быстро кристаллизуется. Обладает достаточно высокой (до 533 К) температурой длительной эксплуатации, повышенной радиационной и химической стойкостью и другими полезными свойствами.

В данной статье приводятся результаты исследования, актуальной проблемы, связанной с изучением закономерностей химической модификации фенилона комплексными соединениями меди с гетероциклическими тиоамидными лигандами с целью повышения триботехнических свойств полимерных покрытий.

В качестве исходных материалов для проведения исследований антифрикционных полимерных покрытий выбраны: ароматический полиамид фенилон С2, применяемый в качестве связующего, пористая бронза с упорядоченной глубиной пор (подложка), комплексные соединения меди (I) производные ариламидов бензимидазол-2-тиокарбонической кислоты, выполняющие функцию модификаторов.

В качестве модификаторов покрытия предложены комплексные соединения меди: производные ариламидов бензимидазол-2-тиокарбонической кислоты. Синтез смешанолигандных комплексных соединений меди состава [Cu(HL)₂X]₂ проведен по следующей схеме:



где X=Cl, Br, I.

Реакцию проводили в нейтральной спиртовой среде при комнатной температуре или нагреве гетерогенно в течение нескольких часов. Продукты реакции выпадали в осадок, так как малорастворимые в спиртах и других органических растворителях. Окрашены в бордовый, красно-коричневый или коричневые цвета. Температура плавления 170–250°C.

Данные соединения неустойчивы в подкисленной среде.

Состав и строение полученных соединений

подтверждены методами элементарного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Ранее соединения подобного строения показали свою эффективность в качестве антифрикционных и противоизносных присадок к индустриальным маслам [15].

Триботехнические исследования проведены для соединений, которые в своей структуре содержат в качестве аниона комплекса Cl, Br. Также варьировался заместитель тиаомидного лиганда, в качестве которого использованы метоксифенил, бромфенил, фенил. Структурные формулы исследуемых соединений приведены в таблице.

Испытание на трение и износ осуществляли на машине трения СМТ-2010 по схеме колodka-диск, в жидкостном режиме. В качестве смазочного материала использовали индустриальное масло И-40А (ГОСТ 20799-88). Диск диаметром 50 мм изготавливали из стали 45 (ГОСТ 1050-74*) и подвергали термообработке

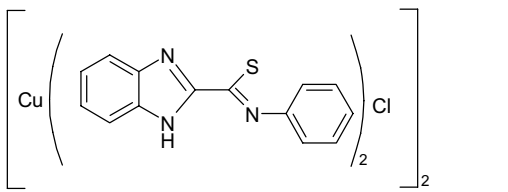
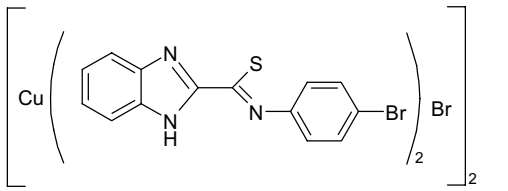
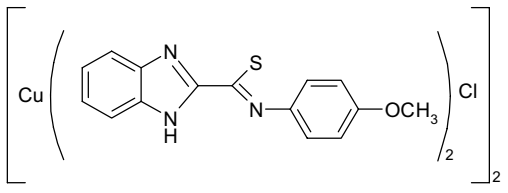
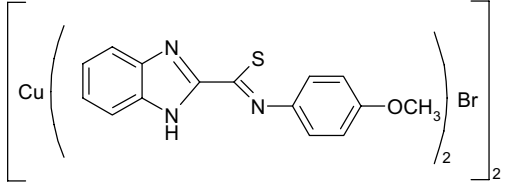
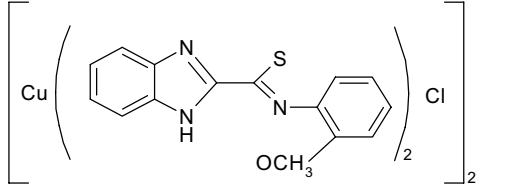
(45–50 HRC, Ra=0,63–0,4 мкм).

С целью определения оптимального содержания модифицирующей добавки изучали влияние ее концентрации на антифрикционные свойства композиций.

Приготовление образцов для испытаний антифрикционного покрытия включает следующие стадии:

- растворение фенилона и модифицирующей добавки в ДМФА;
- очистка и обезжиривание подложки в ДМФА;
- помещение образцов пористой бронзы в приготовленный раствор с последующей установкой в барометрическую камеру, где создается вакуум. Это способствует удалению воздуха из пор и созданию в них вакуума. После снятия давления поры заполняются раствором;
- сушка пропитанных образцов в сушильном шкафу при температуре 420 К в течение 1,5 ч;

Структурные формулы комплексных соединений меди в качестве модифицирующей добавки

№ п/п	Химическое название соединения	Структурная формула	Условное обозначение
1	ди(м-хлоро-бис-[бензимидазол-2-(N-фенил)карботиоамид]) димедь(I)		I·Ar·Cl
2	ди(м-бромо-бис-[бензимидазол-2-N-(4-бромфенил)карботиоамид]) димедь(I)		I·Ar·Br·Br
3	ди(м-хлоро-бис-[бензимидазол-2-N-(4-метоксифенил)карботиоамид]) димедь(I)		I·Ar·n-OCH ₃ ·Cl
4	ди(м-бромо-бис-[бензимидазол-2-(N-фенил)карботиоамид]) димедь(I)		I·Ar·n-OCH ₃ ·Br
5	ди(м-хлоро-бис-[бензимидазол-2-N-(2-метоксифенил)карботиоамид]) димедь(I)		I·Ar·o-OCH ₃ ·Cl

– нанесения второго слоя полимерного покрытия проводят непосредственно с помощью кисти либо другим методом (например, окуна-ния, напыления, вибро-вихревым и т.д.);

– образец с нанесенным слоем помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре 145°C в течение 2 ч.

Результаты антифрикционных исследований композиции приведены на рис. 1, 2 при режимах трения со смазкой ($P=10$ МПа, $v=0,6$ м/с). Исследованы композиции с содержанием комплексных соединений в интервале 3,0%, при большом содержании модифицирующей добавки система полимер-добавка расслаивается. Наибольший модифицирующий эффект достигается при введении 1% комплексного соединения, что отображено на рис. 1 и 2, экстремальной зависимостью при исследовании коэффициент трения и износостойкости. Результаты исследований показали, что исходный фенилон обладает значением коэффициента трения в масле 0,080, а с введением модификатора данные значения понижаются до 0,053. Вместе с тем, износостойкость модифицированной композиции увеличивается на 50%.

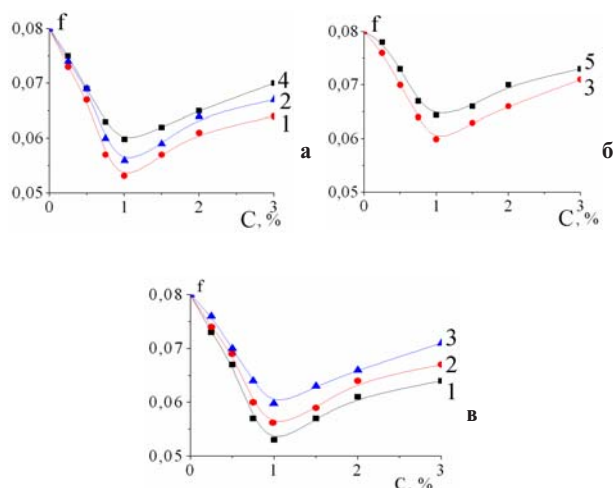


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения (f) композиции от концентрации (C) модифицирующей добавки при $P_{уд}=10$ МПа и $v_{ск}=0,6$ м/с при трении в масле И-40:
1 – IAr(n-OCH₃)Cl; 2 – IAr(o-OCH₃)Cl;
3 – IAr(n-OCH₃)Br; 4 – IArCl; 5 – IAr(n-Br)Br

Комплексные соединения меди определенным образом влияют на механизм трения композиции по стали. Полученные экспериментальные кривые для антифрикционных свойств в зависимости от состава композиции характеризуются наличием экстремального перегиба в области наибольшего модифицирующего эффекта. Закономерность изменения триботехнических свойств композиций связана как со структурными изменениями в композиции, так и с образованием защитных пленок на поверхности стального контртела.

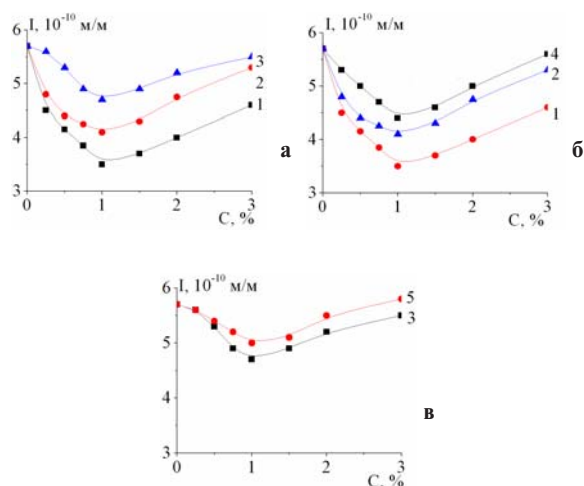


Рис. 2. Зависимость износостойкости (I) композиции от концентрации (C) модифицирующей добавки при $P_{уд}=10$ МПа и $v_{ск}=0,6$ м/с при трении в масле И-40:
1 – IAr(n-OCH₃)Cl; 2 – IAr(o-OCH₃)Cl;
3 – IAr(n-OCH₃)Br; 4 – IArCl; 5 – IAr(n-Br)Br

Анализируя полученные данные влияния природы модификатора на свойства полимерных композиций, можно сделать вывод, что существенное влияние на исследованные параметры оказывают как строение тиамидного заместителя, так и аниона комплексного соединения модифицирующей добавки. Так, полимерные композиции, содержащие в структуре аниона модифицирующей добавки хлор и заместителя тиамидного лиганда – параметоксифенил показывают наилучшие значения износостойкости и коэффициента трения.

Увеличение атомных размеров заместителя и аниона приводят к ухудшению триботехнических свойств.

Исходя из полученных данных представляет интерес произвести сравнительные исследования износостойкости оптимальных композиции при различном удельном давлении в узле трения. Анализ полученных (рис. 3) данных показывает, что условия трения оказывают значительное влияние на износостойкость. Так с ростом нагрузки, происходит монотонное понижение износостойкости во всем исследуемом диапазоне. Так же следует отметить то, что введение в качестве заместителя тиамидного лиганда параметоксифенила приводит к увеличению несущей способности узла трения до 25 МПа.

Таким образом, модифицируя фенилон оптимальным количеством комплексного соединения меди состава $[Cu(HL)_2X]_2$, получаем повышение триботехнических свойств композиции.

Так как модифицирующие добавки при различных значениях износостойкости показывают различные значения коэффициента трения, то большой интерес представляло сравнить зависимость интенсивности износа при заданном

коэффициенте трения. С этой целью проанализированы зависимости интенсивности износа при коэффициенте трения 0,06, для некоторых соединений, полученные значения представлены на рис. 4.

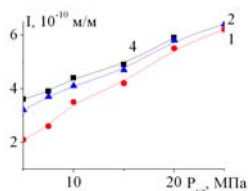


Рис. 3. Зависимость интенсивности износа (I) от удельного давления ($P_{уд}$): 1 – IAr(n-OCH₃)Cl; 2 – IAr(o-OCH₃)Cl; 4 – IArCl

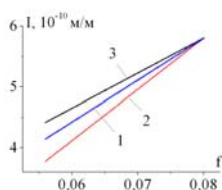


Рис. 4. Характеристика взаимосвязи интенсивности износа (I) от коэффициента трения (f) при трении со смазкой ($P_{уд}=10$ МПа и $v_{ск}=0,6$ м/с) и концентрации модификатора от 0 до 1%: 1 – IAr(o-OCH₃)Cl; 2 – IAr(n-OCH₃)Cl; 3 – IArCl

Проводя анализ данных рис. 4, отмечаем, что при одинаковом значении коэффициента трения для разных модифицирующих добавок отмечается разное значения износостойкости, что может свидетельствовать о различной структуре полученных композиций.

Так анализ данных рис. 5 показал, что при одинаковых условиях испытания наиболее лучшие значения износостойкости показали композиции, содержащие в своей структуре хлоранион и параметоксифенил заместитель тиамидного лиганда.

Одной из важных характеристик при фрикционном взаимодействии является твердость материалов пары трения, так как увеличение данного показателя способствует повышению износостойкости.

Изучены концентрационные зависимости твердости разработанных композитов (рис. 6).

В результате анализа проведенных исследований (рис. 6) установлено, что повышение содержания модифицирующих добавок приводит к повышению микротвердости композиции. Однако увеличение микротвердости носит монотонно возрастающий характер лишь в диапазоне до 1 мас.% и далее постепенно уменьшается. Введение в состав фенилона С2 комплексного соединения IAr(n-OCH₃)Cl в оптимальном соотношении, способствует росту триботехни-

ческих свойств на 60% относительно немодифицированного полиамида фенилон.

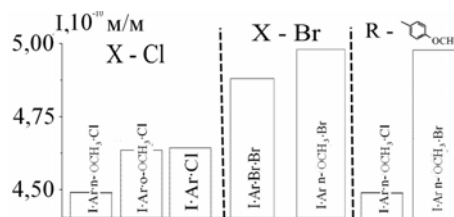


Рис. 5. Сравнительный график износостойкости полимерной композиции в зависимости от природы модифицирующей добавки при заданном значений коэффициента трения 0,06

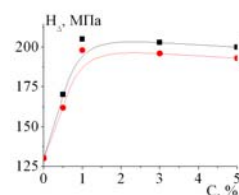


Рис. 6. Концентрационная зависимость микротвердости ($H_{д}$) композиции фенилон С2+модифицирующая добавка: 1 – IAr(n-OCH₃)Cl; 2 – IAr(o-OCH₃)Cl

Проводя полный анализ полученных результатов, приходим к следующему заключению, что в зоне трения достаточно активную роль играют ионы Cu^+ , а также ионы Cl^- и Br^- . Как известно [16], последние два химических элемента наиболее часто входят в состав различных химических веществ, в том числе комплексобразователей [17], применяющихся в качестве противоизносных и антифрикционных присадок в узлах трения. Установлено, что получаемый триботехнический эффект зависит от строения исследуемых комплексных соединений. Как свидетельствуют результаты исследования (рис. 5) комплексы на основе параметоксифенила, а также ортометоксифенила (соединения 1 и 2), показывают наиболее низкие значения износа и коэффициента трения в сравнении с остальными исследуемыми комплексами данной группы соединений. Аналогично данным [18], можно предположить, что благодаря высокой хелатирующей способности данных тиаамидных лигандов протекание трибохимических реакций в полимерном покрытии не связано с образованием сульфидов и хлоридов меди, которым традиционно отводится особая роль при формировании граничного слоя трения, а 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 покрытии, что и приводит к повышению износа и хрупкости.

Разработанные антифрикционные покрытия на основе фенилона и комплексных соединений меди с гетероциклическим тиоамидным лигандом рекомендованы к применению в узлах трения машин и механизмов, работающих в жестких условиях эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Композиционные* пластики конструкционного и триботехнического назначения / В.И. Сытар, П.И. Баштанник, Р.Л. Мокиенко, В.Н. Анисимов // Мир техники и технологии. – 2003. – № 2. – С.44-46.
2. *Сытар В.И., Кузьев И.М., Буря А.И.* Оптимизация состава композиции по комплексу триботехнических характеристик // Трение и износ. – 2004. – Т.25. – № 2. – С.219-222.
3. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 620 с.
4. *Кутьков А.А.* Износостойкие и антифрикционные покрытия. – М.: Машиностроение, 1976. – 152 с.
5. *Грибова И.А., Краснов А.П., Чумаевская А.Н.* Основные тенденции создания полимерных композиционных антифрикционных материалов. Обзор аналитической информации. – М.: ИНЭОС, 1996. – 46 с.
6. *Сытар В.И.* Конструкционные триботехнические материалы на основе термостойких ароматических полиамидов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С.325-327.
7. *Исследование* свойств многокомпонентных систем на основе ароматических полиамидов / Сытар В.И., Буря А.И., Бурмистр М.В., Данилин Д.С., Кабат О.С. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 5. – С.91-95.
8. *Сытар В.И., Буря А.И.* Конструкционные материалы на основе графитонаполненного фенилона // Придніпровський науковий вісник. Сер. Технічні науки. – 1998. – № 78. – С.1-31.
9. *Дослідження* триботехнічних характеристик полімерних композитів для термонавантажених вузлів тертя машин і апаратів хімічного обладнання / А.М. Дудка, В.І. Ситар, І.І. Начовний, О.С. Кабат // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С.148-151.
10. *Термостойкие* ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
11. *Коршак В.В., Грибов А.Г., Краснов А.П.* Влияние структуры полиметафениленизофталамида (фенилона) на свойства антифрикционного материала // Механика полимеров. – 1969. – № 2. – С.201-206.
12. *Буря А.И.* Влияние твердых слоистых смазок на триботехнические свойства композитов на основе ароматического полиамида // Трение и износ. – 1996. – Т.17. – № 1. – С.105-112.
13. *Сытар В.И., Кузьев И.М., Буря А.И.* Оптимизация состава композиции по комплексу триботехнических характеристик // Трение и износ. – 2004. – Т.25. – № 2. – С.219-222.
14. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 411 с.
15. *Плошенко І.Г., Ранський А.П., Митрохін О.А.* Дослідження впливу мідьвмісних комплексних сполук ті їх лігандів на трибохарактеристики змащувально-охолоджуючих рідин // Вопр. химии и хим. технологии. – 2000. – № 2. – С.200-205.
16. *Кулиев А.М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
17. *Киселев Ю.М.* Химия координационных соединений. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
18. *Избирательный* перенос в тяжело нагруженных узлах трения / Ред Д.Н. Гаркунов. – М.: Машиностроение, 1982. – 207 с.

Поступила в редакцию 28.08.2013