Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

На правах рукописи

Горошков Михаил Владимирович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ТРЕНИЯ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Специальность: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,

Краснов А.П.

Москва – 2020

Оглавление

Введение	5
1. Литературный обзор	9
1.1. Классификация полимеров, применяемых в качестве антифрикцио	ННЫХ
материалов. Трибостабильные термостойкие полимеры в трении	9
1.2. Аморфные термостойкие термопласты как перспективные	
антифрикционные материалы	11
1.2.1. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов	11
1.2.2. Синтез и свойства полисульфонов и полиэфирсульфонов	19
1.3. Частично-кристаллические термостойкие термопласты в трении	24
1.3.1 Свойства и применение полиэфирэфиркетона в ка	честве
антифрикционного материала	24
1.3.2. Синтез и трибологические свойства полифениленсульфида	28
1.4. Антифрикционные органопласты	33
1.5. Применение сополимеров в трении	36
2. Объекты и методы исследования	39
2.1. Объекты исследования	39
2.1.1. Аморфные полиариленэфиркетоны	39
2.1.1.1. Полиариленэфиркетон на основе бисфенола А	39
2.1.1.2. Кардовые полиариленэфиркетоны	40
2.1.2. Полисульфоны	41
2.1.3. Полиэфирэфиркетон	42
2.1.4. Полифениленсульфид	42
2.1.5. Полиоксадиазольное волокно («Арселон»)	43
2.1.6. Волокна на основе поли-п-фенилентерефталамида («Kevlar»)	43
2.1.7. Волокна на основе поли-м-фениленизофталамида («Nomex»)	44
2.1.8. Фенолоформальдегидная смола	44
2.2. Методы исследования	45
2.2.1. Определение приведенной вязкости	45

2.2.3. Технология получения образцов 46 2.2.4. Пластометрические и термомеханические испытания 47 2.2.5. Определение показателя текучести расплава 48 2.2.6. Фрикционные испытания 49 2.2.7. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 51 2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров 52 2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия 56 2.2.10. Рентгенодифракционный анализ 57 2.2.12. Методика исследования микроструктуры 57 2.2.13. Измерение краевого угла смачивания 57 3.1. Исследование трибологических свойств аморфных полимеробензофенона 59
2.2.4. Пластометрические и термомеханические испытания 47 2.2.5. Определение показателя текучести расплава 48 2.2.6. Фрикционные испытания 49 2.2.7. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 51 2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров 52 2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия 56 2.2.10. Рентгенодифракционный анализ 57 2.2.12. Методика исследования микроструктуры 57 2.2.13. Измерение краевого угла смачивания 57 3.1. Исследование трибологических свойств аморфных полиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона
2.2.5. Определение показателя текучести расплава 48 2.2.6. Фрикционные испытания 49 2.2.7. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 51 2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров 52 2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия 56 2.2.10. Рентгенодифракционный анализ 57 2.2.12. Методика исследования микроструктуры 57 2.2.13. Измерение краевого угла смачивания 57 3.1. Исследование трибологических свойств аморфных полиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона
2.2.6. Фрикционные испытания 49 2.2.7. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 51 2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров 52 2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия 56 2.2.10. Рентгенодифракционный анализ 57 2.2.12. Методика исследования микроструктуры 57 2.2.13. Измерение краевого угла смачивания 57 3.1. Исследование трибологических свойств аморфных полиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона
2.2.7. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 51 2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров 52 2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия 56 2.2.10. Рентгенодифракционный анализ 57 2.2.12. Методика исследования микроструктуры 57 2.2.13. Измерение краевого угла смачивания 57 3.1. Исследование трибологических свойств аморфных 59 3.1. Исследование трибологических свойств аморфных 59
спектроскопии
 2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров
 2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия
калориметрия562.2.10. Рентгенодифракционный анализ572.2.11. Определение микротвердости поверхности572.2.12. Методика исследования микроструктуры572.2.13. Измерение краевого угла смачивания57. Обсуждение результатов593.1. Исследование трибологических свойств аморфныхполиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона
 2.2.10. Рентгенодифракционный анализ
 2.2.11. Определение микротвердости поверхности
 2.2.12. Методика исследования микроструктуры
 2.2.13. Измерение краевого угла смачивания
. Обсуждение результатов
3.1. Исследование трибологических свойств аморфных полиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона
полиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона
3.2. Исследование трибологических свойств полисульфонов, расчет энергии
межмолекулярного взаимодействия70
3.3. Связь химического строения с трибологическими свойствами частично-
кристаллических полиэфирэфиркетона и полифениленсульфида74
3.4. Влияние химического строения на трение композитов, армированных
полиоксадиазольными и полиарамидными волокнами 82
3.5. Исследование роли кардовых групп на трение аморфных ПАЭК93
2.5.1 Π
3.5.1. Пластометрические и термофрикционные изменения кардовых
5.5.1. Пластометрические и термофрикционные изменения кардовых гомо- и сополимеров ПАЭК
 3.5.1. Пластометрические и термофрикционные изменения кардовых гомо- и сополимеров ПАЭК

Выводы	
Литература	

Введение

Одной из наиболее сложных проблем современной полимерной трибологии является установление закономерности между химическим строением полимеров и их трибологическими характеристиками.

В настоящее время, в узлах трения различного оборудования наряду с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ), используют термостойкие термопластичные полиимиды, полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полифениленсульфиды (ПФС), полисульфоны (ПСФ) и др. Перспективными материалами для узлов трения являются аморфные полиариленэфиркетоны (ПАЭК), свойства которых можно варьировать в широком диапазоне благодаря подбору различных бисфенолов при синтезе.

В современной литературе, посвященной полимерной трибологии, отсутствует общая закономерность связи химического строения полимеров с их трением, обобщающей известные классы полимеров.

Актуальность работы состоит в том, что исследование влияния химического строения термостойких термопластов на их трение позволит не только объяснить природу высоких антифрикционных свойств используемых в узлах трения полимеров, но также создать новые полимерные структуры с предсказуемо лучшими трибологическими характеристиками.

Цели и задачи исследования.

Целью исследования является установление общей закономерности связи трибологических свойств гетероцепных термопластов с их химическим строением. На примере различных гетероцепных термопластов исследовали:

- влияние молекулярной массы полимеров (на примере аморфных ПАЭК) на трение;
- влияние химической структуры мономерного звена полимеров на их трибологические свойства (на примере аморфных ПСФ и ПАЭК);

- трибологические свойства частично-кристаллических полимеров (на примерах ПЭЭК и ПФС, высококристаллических полиарамидных и полиоксадиазольных волокон);
- трение гомо- и со-ПАЭК различного химического строения;
- влияние содержания кардовых групп на трение аморфных ПАЭК.

<u>Научная новизна.</u> Впервые установлена общая закономерность связи трибологических свойств гетероцепных термопластов с их химическим строением (мономерного звена) и молекулярной массой. На примере ПАЭК показано, что повышение молекулярной массы полимеров способствует улучшению трибологических характеристик как аморфных, так и частично-кристаллических термопластов.

Доказано, что свойства гетероцепных термопластов при трении обусловлены величиной энергии дисперсионного взаимодействия. Введен показатель «коэффициента антифрикционности», представляющий собой отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии межмолекулярного взаимодействия. Значения коэффициента антифрикционности зависят только от химического строения звена полимера. Показано, что значение «коэффициента антифрикционности» предопределяет трибологические характеристики гетероцепных термопластов, и позволяет предварительно, исходя из химического строения полимера, оценить уровень антифрикционных свойств.

Установлено, что в каждой группе полимеров, обладающих высоким «коэффициентом антифрикционности» и повышенной молекулярной массой, имеются особенности, ограничивающие возможность использовать их в антифрикционных эффекта качестве материалов: проявление самосмазывания; В частично-кристаллических полимерах степень кристалличности; для кардовых ПАЭК - жесткость полимерной цепи, оценка которой может быть проведена при определении темп или величины механического сегмента макромолекулы.

Практическая значимость. Получены высокоизносостойкие антифрикционные материалы на основе ПАЭК, применение которых возможно как в ненаполненном виде, так и наполненном твердыми смазками и армирующими волокнами. Показано, что ПАЭК на основе бисфенола А с молекулярной массой $M_w \approx 200 \cdot 10^3$ Да имеет высокие трибологические характеристики: $f_{TP} = 0,4, I = 0,2 \cdot 10^{-4}$ г за время испытания на машине трения по схеме трения шар-плоскость, P = 10 МПа, v = 0,5 м/с. Кардовый сополимер ПАЭК, имеющий в структуре фрагменты бисфенола А и фталимидина, имеет коэффициент трения $f_{\rm rp} = 0,4$ в широком интервале давлений, износ этого полимера происходит при давлении 25 МПа. Направленным синтезом получен ряд термостойких аморфных термопластов с высоким показателем «коэффициента антифрикционности».

<u>Личный вклад автора</u> состоит в постановке и обсуждении целей и задач исследований, разработке подходов к их решению, проведению экспериментов и в изучении трибологических свойств исследуемых полимерных материалов, с привлечением сложных физических методов (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенодифракционный анализ), обобщении, анализе и трактовке экспериментальных данных, формулировке положений и выводов работы, их оформлении в виде научных публикаций и докладов на конференциях.

<u>Публикации.</u> По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и тезисы 9 докладов.

<u>Апробация работы.</u> Основные результаты были представлены на I Коршаковской Всероссийской конференции с международным участием «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 2019), XI и XII международных научных конференциях «Трибология – машиностроению» (Москва, 2016 и 2018), международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Беларусь, Гомель, 2017, 2019), 11-й

Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (Москва, 2016).

<u>Объем и структура работы.</u> Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 145 страницах, содержит 17 схем, 52 рисунков и 30 таблиц. Список использованной литературы включает 239 наименований.

1. Литературный обзор

1.1. Классификация полимеров, применяемых в качестве антифрикционных материалов. Трибостабильные термостойкие полимеры в трении

С развитием промышленного комплекса термостойкие полимеры все шире применяются в узлах трения [1-6], заменяя металлические материалы [7, 8]. В качестве антифрикционных полимерных материалов применяются как термопластичные, так и термореактивные полимеры [9]. Реактопласты, например, эпоксидные, используются в качестве связующих полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения, а фенолоформальдегидные полимеры – как в антифрикционных, так и фрикционных узлах трения [10]. Применение термопластов в узлах трения возможно как в составе композиционных материалов, так и в ненаполненном состоянии [11].

Развитие этого направления полимерного материаловедения имеет цель создания новых материалов, необходимых для современного приборо- и машиностроения, и связано с решением основных вопросов строения и свойств термостойких полимеров, а также проблем, возникающих при трибохимическом взаимодействии полимера со сталью.

Существуют различные классификации полимерных материалов антифрикционного назначения по типу полимерного связующего [12, 13], армирующего [14] или дисперсного наполнителя, по эксплуатационным параметрам и др. Однако до сего времени существует крайне мало работ и данных, посвященных связи химического строения нескольких групп полимеров с их трибологическими показателями.

Первая работа, касающаяся общих зависимостей между химическим строением различных классов полимеров и трибологическими свойствами, исходя из их трибохимического поведения, была опубликована в 2002 году в журнале «Трение и износ» [15].

Согласно систематизации 2002 года полимеры трибологического назначения, работающие в условиях сухого трения по стали, разделены на трибохимически активные (трибоактивные) и трибостабильные, исходя из химического строения и трибохимической активности. Под трибохимической активностью понимается повышение и резкое увеличение амплитуды колебаний коэффициента трения полимеров, что, как правило, связано с активными трибохимическими процессами [16] и приводит к значительному возрастанию износа. Трение трибохимически активных полимеров также вызывает значительный фрикционный нагрев.

Среди многочисленных причин трибохимической активности полимеров выделяют химические процессы, происходящие в узле трения и связанные с реакциями функциональных групп полимеров. Применение таких материалов возможно в узлах трения фрикционного назначения [17].

В современных узлах антифрикционного назначения применяются трибостабильные полимеры, имеющие стабильное значение коэффициента трения и оптимальный износ в течение продолжительного времени эксплуатации [18]. В настоящее время применяются, в основном, полимерные антифрикционные материалы на основе термостойких термопластов – полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) [19, 20] и полифениленсульфида (ПФС). Перспективными термостойкими термопластами, применение которых возможно в качестве антифрикционных материалов, являются аморфные полиариленэфиркетоны (ПАЭК), благодаря возможности широкой модификации этих полимеров на стадии синтеза [21]. Представляют интерес в качестве антифрикционных материалов термостойкие полиарилены класса полисульфонов (ПС Φ), строение которых можно широко варьировать, как и в случае аморфных ПАЭК [22-25].

1.2. Аморфные термостойкие термопласты как перспективные антифрикционные материалы

1.2.1. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) – термопластичные полимеры, обладающие рядом ценных свойств, большинство которых необходимы при проектировании высокотехнологичных И конструкционных изделий. Основными достоинствами этих полимеров является высокая тепло-, термо-, хемостойкость, отличные физико-механические показатели. Сочетание этих свойств вместе с хорошими технологическими параметрами (индекс расплава, низкая усадка) открывает перспективы применения этих полимеров в качестве конструкционных пластиков. В зависимости от химического строения, эти высокомолекулярные соединения можно эксплуатировать в широком диапазоне температур [24, 26].

Начало развития химии ПАЭК относится к 1962 году, когда Боннер впервые синтезировал ПАЭК реакцией электрофильного замещения ацилированием дифенилоксида терефталоилхлоридом в присутствии AlCl₃, FeCl₃, SbCl₃ по методу Фриделя-Крафтса [27]. Несмотря на то, что был получен низкомолекулярный полимер, были намечены направления в подборе мономеров для синтеза ПАЭК. Основные работы по синтезу аморфных полимеров и сополимеров ПАЭК были проведены в ИНЭОС РАН Салазкиным С.Н. с сотр. [28-30, 35]

Существует несколько способов получения ПАЭК [31-35]. В настоящее время основными методами синтеза ПАЭК являются реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. При электрофильном замещении простые эфирные связи имеются в структуре мономеров, а карбонильная группа образуется в процессе поликонденсации. В ходе поликонденсации по реакции нуклеофильного замещения образуются простые эфирные связи, а кетонные группы присутствуют в мономерах.

Преимуществом поликонденсации реакцией нуклеофильного замещения является высокая селективность с возможностью подбора ряда ароматических бисфенолов, для получения структур различного строения, например кардовых, и тем самым регулировать свойства конечного полимера или сополимера [33, 35]. Недостатками этого способа получения являются высокие температуры синтеза, необходимость удаления из полимера солей и остатков растворителя.

Синтез ПАЭК по реакции электрофильного замещения возможен двумя способами – гомополиконденсацией ароматических монокарбоновых кислот их хлорангидридов (схема 1), и поликонденсацией ароматических И соединений с ароматическими дикарбоновыми кислотами или с фосгеном (схема 2). Главными достоинствами синтеза этим способом является получение высокомолекулярного продукта, мягкие условия синтеза (температурный режим –40 до +40 °C), упрощение подбора мономеров для реакции. Однако при этом способе получения реакционная масса представляет собой монолит, что создает трудности при выгрузке полученного полимера из реактора и очистке от катализатора. Ввиду вышеперечисленных недостатков, присущих синтезу по реакции электрофильного замещения, широкое применение в промышленности нашел способ синтеза ПАЭК по реакции нуклеофильного замещения [52-54].

$$H - R - \overset{O}{C} - X \longrightarrow + R - \overset{O}{C} + (n-1) HX$$

$$H = R_1 = H + X = R_2 = X \longrightarrow (R_1 = R_2 + (2n-1)) HX$$



Синтез ПАЭК по S_{NAr} возможен гомополиконденсацией фенолятов дигалогенидов, частично гидролизованных содержащих В молекуле карбонильную группу (схема 3), или поликонденсацией производных ароматических бисфенолов активированными с ароматическими дигалогенидами (схема 4).





где X = F, Cl, NO₂; $M = Na, K, Si(CH_3)_3$;



Синтез ПАЭК по реакции нуклеофильного замещения сопровождается образованием низкомолекулярной фракции, часть которой присутствует в виде макроциклов. Интерес исследования макроциклов ПАЭК заключается в возможности получения из таких соединений высокомолекулярных ПАЭК путем полимеризации с раскрытием цикла при воздействии нуклеофильных инициаторов [36-43]. Отсутствие побочных продуктов и растворителя, возможность использования макроциклических олигомеров в реакционном формовании являются основными достоинствами синтеза ПАЭК по реакции нуклеофильного замещения. Ввиду этого, исследование механизма образования макроциклов ПАЭК, и изучение их структуры и размеров является направлением работ. Молекулярно-массовые важным характеристики макроциклов аморфных ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'дифторбензофенона описаны в работе [44]. Авторами показано, что макроциклы имеют высокую реакционную способность при температурах ~300 °C и могут взаимодействовать как между собой, так и с более высокомолекулярными соединениями.

По реакции электрофильного, либо нуклеофильного замещения могут быть получены кристаллические и аморфные ПАЭК, в зависимости от химического строения мономеров. Аморфные ПАЭК растворимы в широком круге растворителей, например, диполярных ДММА, ДМСО, ДМФА и т.п., и

хлорированных – метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане и т.д. Введение в структуру аморфного полимера кардовых фрагментов позволяет повысить растворимость ПАЭК [45-49].

Кардовые («cardo» – петля, лат.) группы – циклические боковые фрагменты, в которых минимум один из атомов углерода входит также в состав основной цепи полимера, могут быть введены в составе и бисфенолов, и дигалогенпроизводных [45, 48-50] (схема 5, R₁). Началом работ по кардовым полимерам является 1961 г., когда в ИНЭОС РАН был получен кардовый полиарилат на основе изофталевой кислоты и фенолфталеина, имеющий существенно более высокую температуру стеклования и лучшие физикомеханические свойства [51].



где



Одним из распространенных способов регулирования свойств полимеров является синтез сополимеров статистического и блочного строения. Сочетание различных по химической структуре звеньев позволяет варьировать свойства с целью достижения необходимых характеристик. Так, применяя в процессе синтеза олигомерные гомологи дифторбензофенона, можно получить статистические кристаллизующиеся ПАЭК, содержащие кардовые группы [52, 53] (схема 6). Увеличение длины цепи используемых олигомеров позволяет повысить жесткость полимерной цепи вследствие увеличения количества карбонильных групп, и, таким образом, усилить тенденцию к кристаллизации [40, 41].



Рост температур стеклования, плавления или текучести достигается повышением жесткости цепей макромолекул, усилением межмолекулярного взаимодействия, при введении кардовых групп в полимерную цепь (схема 7). Несмотря на повышенную растворимость, кардовые ПАЭК отличаются высокой тепло- и термостойкостью. Наличие кардовых фрагментов в структуре ПАЭК позволяет повысить T_c на 60-100 °C по сравнению с ПАЭК, не содержащих кардовых групп [45].



В случае сополимера ПАЭК на основе фенолфталеина и бисфенола А увеличение содержания в полимерной цепи 7) (схема фрагментов способствует бисфенола А возрастанию предела вынужденной эластичности, прочности при разрыве, и уменьшению относительного удлинения при разрыве [54]. Изменение показателя относительного удлинения авторы объясняют пониженным значением молекулярной массы исследованного Повышение содержания бисфенола А сополимера. фрагментов В макромолекуле сополимерного ПАЭК на основе фенолфлуорена положительно влияет на изменение относительного удлинения при разрыве, но не оказывает влияния на другие физико-механические показатели (модуль упругости, прочность при разрыве. В зависимости от используемого при синтезе кардового бисфенола, наблюдается либо повышение, либо понижение ударной вязкости сополимеров относительно кардовых гомополимеров. Авторы полагают, что высокие значения ударной вязкости (32-45 кДж/м²) у некоторых сополимеров ПАЭК связаны с отсутствием усадки V исследованных полимеров [30].

В настоящее время исследованию трибологических свойств аморфных ПАЭК посвящено относительно небольшое количество работ. Первые, неудачные исследования, связанные с изучением сухого трения аморфных ПАЭК, проведены в 1994-1996 гг. в ИНЭОС РАН [55, 56]. В работе [55] исследовали трение аморфного ПАЭК на основе 4,4'-дигидрокси-2,2дифенилпропана и 4,4'-дифторбензофенона, полученного реакцией нуклеофильного замещения. В процессе трения при комнатной температуре ПАЭК претерпевает деструкцию, что объясняется данными ГПХ-анализа. Оценка изменения М_w в продуктах износа показывает, что в результате трения средневесовая молекулярная масса уменьшается на ~40%. При этом в продуктах износа наблюдается меньшее количество низкомолекулярной фракции, чем в составе исходного полимера. Авторы полагали, что наличие низкомолекулярной фракции, которая состоит из макроциклов, при трении может приводить к формированию на сопрягаемой поверхности термически стабильных пленок переноса и проявлению эффекта самосмазывания у данных полимеров.

При термообработке в течение 60 мин и T = 350 °C ПАЭК на основе бисфенола 4,4'-дифторбензофенона Α И претерпевает процессы структурирования. Этот эффект проявляется в потере растворимости в органических растворителях, снижения эффективной вязкости, и из анализа данных ГПХ. Переработка полимера при этой температуре также приводит к образованию поперечных связей, о чем свидетельствует отношение M_Z/M_W. При трении в продукты износа переходят макромолекулы с одинаковыми молекулярными массами M_w = 20500-22700 Да. Температура размягчения ПАЭК не изменяется с увеличением молекулярной массы выше этих значений [57]. переработки наблюдается С повышением температуры рост коэффициента трения и износа, и уменьшается способность полимера к образованию пленки переноса на контр-поверхности. Ухудшение трибологических свойств ПАЭК авторы связывают с увеличением степени разветвленности полимера.

Малочисленные исследования трения ПАЭК кардового типа были проведены только на одном представителе этого класса полимеров – РЕК-С, полученного из 4,4'-дифторбензофенона и фенолфталеина, синтез которого был воспроизведен и налажен промышленно в Китае [47, 59]. В работе [60] исследовали влияние радиационного облучения на РЕК-С и его

трибологическое поведение. Авторы отмечают повышение износостойкости, снижение коэффициента трения, и уменьшение размера частиц износа при повышении дозы облучения. Предполагается, что подобные изменения связаны с образованием сшитой структуры при воздействии радиации, и сегрегации низкомолекулярной фракции полимера на поверхность, которая в процессе трения позволяет образовывать пленку переноса на контр-теле.

Исследование влияния температуры на трибологические свойства PEK-С позволило установить, что в интервале температур 20-170 °С полимер имеет стабильный коэффициент трения, составляющий ~0,25, затем происходит его резкий рост, и при температуре выше T_c , т.е. при 200 °С, происходит снижение коэффициента трения до 0,28 [61]. Износ полимера повышается линейно в диапазоне 50-200 °С, в интервале температур T = 25 - 50 °С величина износа не изменяется. Поверхность образцов РЕК-С в условиях трения v = 0,39 м/с, P = 39,2 H по схеме трения палец-диск, исходя из фотографий СЭМ, не претерпевала адгезионного изнашивания образующимся третьим телом при температурах 25 °С и 210 °С.

1.2.2. Синтез и свойства полисульфонов и полиэфирсульфонов

полисульфоны полиэфирсульфоны Ароматические И являются аморфными полимерами, отличающиеся высокими физико-механическими показателями, отличной химической стойкостью и термостойкостью, которая определяется содержанием бензольных колец и сульфоновых (>SO₂) групп. Полисульфоны стойки к действию минеральных кислот, щелочей, спиртов, масел, жиров, смазок. Растворяются полисульфоны в хлорированных углеводородах, амидных растворителях. Сложные эфиры, кетоны, ксилол растрескивание этих полимеров [96, 127]. Высокие вызывают эксплуатационные свойства полисульфонов позволяют применять их в качестве покрытий [64, 65], фильтрационных мембран [66-68],В композиционных материалах [69, 70] и др.

В настоящее время существуют два основных подхода к синтезу ароматических полиэфирсульфонов методом поликонденсации:

1. Синтез по реакции электрофильного замещения;

2. Синтез по реакции нуклеофильного замещения.

Ароматические полиэфирсульфоны получают реакцией Фриделя-Крафтса гомополиконденсацией ароматических моно-И дисульфонилхлоридов с различными углеводородами в присутствии кислот Льюиса (FeCl₃, AlCl₃, SbCl₅) (схема 8) [71-74].

где

 $R_1, R_2 = -$ -0-

Поликонденсацию по реакции электрофильного замещения проводят либо в расплаве при 230-320 °C, либо с использованием растворителей, таких как нитробензол, хлорированный дифенил, сероуглерод при температурах 45-160 °С. Полиэфирсульфоны, полученные в расплаве, частично растворимы в процессами амидных растворителях, ЧТО связано с частичного структурирования, и имеют цвет от светло-коричневого до темного. Полученные в растворе полисульфоны имеют черный цвет и растворимы в органических растворителях. Синтез по реакции электрофильного замещения не нашел широкого применения в промышленности ввиду ряда недостатков необходимость удаления низкомолекулярного побочного хлороводорода, низкие значения молекулярных масс, примеси солей металлов в конечном продукте и использование дорогих мономеров.

Основной метод получения полисульфонов основан на реакции нуклеофильного ароматического замещения. Поликонденсация двух и более мономеров с бифункциональными группами или гомополиконденсацию мономера проводят при высоких температурах с использованием либо водного раствора гидроксида натрия, либо сухого карбоната калия в среде полярного апротонного растворителя [75, 76] (схема 9):



Полное протекание реакции с получением высокомолекулярного полимера обеспечивается структурой исходных мономеров, типом фенолята и природой апротонного диполярного растворителя. Как и в случае синтеза ПАЭК по реакции нуклеофильного замещения, наличие электроноакцепторных групп (-SO₂-, -SO-, -CO-) в составе бисфенолов приводит к меньшей реакционной способности ввиду делокализации отрицательного заряда на атоме кислорода. Реакционная способность дигалогензамещенных мономеров также зависит от природы галогена, и при использовании фторпроизводных наблюдается наибольшая активность в ходе реакции нуклеофильного замещения.

Синтез кардовых полисульфонов проводят также в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии щелочного агента. В работах [77, 78] синтез ПЭС на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона и фенолфталеина проводили в несколько стадий – получение дикалиевой соли фенолфталеина, затем проводили процесс поликонденсации и очищали полученный полимер этанолом (схема 10):



Несмотря на отличные физико-механические и термические показатели, ПЭС обладают низкой адгезией к различным поверхностям, что, вероятно, затрудняет образование пленок переноса на контр-поверхности при трении.

При исследовании трибологического поведения серосодержащих полимеров, таких как полифениленсульфид (ПФС), ПЭС и ПФС, показано [79], что увеличение нагрузки при трении понижает коэффициент трения кристаллического ПФС в диапазоне нагрузок 100-250 Н (0,75-7,5 МПа) до f = 0,43-0,5, в то время как для полисульфонов не наблюдается изменения коэффициента трения, равного ~0,5, от приложенной нагрузки. Повышение контактного давления в случае ПЭС и ПФС приводит к линейному росту износа, причем для ПФС существенный износ наблюдается только при нагрузке Р = 250 Н. Исходя из данных СЭМ поверхности образцов после трения, следы пластического деформирования наблюдаются при нагрузках выше 100 Н. Трение ПЭС в воде позволяет несколько понизить значение коэффициента трения, при этом износостойкость также снижается [80]. В процессе сухого трения охлаждение узла трения не приводит к изменению значения коэффициента трения, однако износ понижается. Для ПСФ характер изменения коэффициента трения и износа при испытании в воде и сухом трении с применением охлаждения аналогичен ПЭС [81,82].

В работе [83] исследованы различные полимеры, применяющиеся в узлах трения, а также ПЭС и ПСФ, исследованные в качестве перспективных

антифрикционных материалов благодаря их термической и химической стойкости. Однако при трибологических испытаниях этих полимеров при pv < 2,5 МПа·м/с ПЭС и ПСФ имеют значение коэффициента трения ~0,53-0,59. Замер износа в данной работе не проводился.

Исследование кардовых полиэфирсульфонов было проведено только с одним представителем этого класса полимеров – PES-C, включающего в своем структурном звене фрагмент фенолфталеина [84]. Авторы работ [85, 86] изучали влияние облучения протонами и электронами на трибологические свойства PES-С. Коэффициент трения прессованного необлученного образца полимера составляет ~0,78 при P = 1 H, v = 0,15 м/с. Облучение протонами приводит к незначительному росту коэффициента трения до ~0,8 при низких дозах облучения. Увеличение энергии облучения от 0,5 МэВ до 2,0 МэВ приводит к резкому росту коэффициента трения. В этом диапазоне коэффициент трения PES-C составляет ~1,2 и слабо изменяется от энергии облучения. Изменение показателя износа имеет обратную зависимость, т.е. повышение дозы облучения приводит к снижению износостойкости, а увеличение энергии облучения – к упрочнению поверхности. Аналогичный эффект был достигнут при имплантации протонов в структуру PES-С [87]. Авторы полагают, что процесс упрочнения поверхности образцов при облучении связан с процессами структурирования, что сопровождается изменением процесса изнашивания с адгезионного на усталостный. Облучение PES-C электронами исследовано теми же авторами в работе [85]. Облучение электронами приводит к карбонизации поверхности и также к образованию карбидов, что установлено методом РФЭС. Процесс проходит глубже с увеличением дозы облучения, вследствие чего трение облученных образцов PES-C характеризуется большим периодом приработки, ПО сравнению с исходным полимером.

1.3. Частично-кристаллические термостойкие термопласты в трении 1.3.1 Свойства и применение полиэфирэфиркетона в качестве антифрикционного материала

Одним из промышленно выпускаемых и широко используемых в трении термостойких полиариленэфиркетонов термопластов класса является частично-кристаллический полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). Основными преимуществами полимера ЭТОГО перед другими термопластами антифрикционного назначения являются высокие физико-механические показатели и химическая стойкость к растворителям [88-91]. Рост количества ароматических колец в строении ПЭЭК приводит к высоким температурам переработки 360-400 °С вследствие высокой температуры плавления [92]. Однако основной недостаток – невысокая температура стеклования ~143 °C [93], сказывается на деформационной теплостойкости, которая составляет 150-160 °С. Эти температурные факторы являются основными недостатками ПЭЭК при переработке полимера и проектировании изделий из него [94-96].

Кристаллизация ПЭЭК может проходить как при низких (< 300 °C), так 300-320 высоких температурах, диапазоне ^оС. Многими И при В кристаллическая исследователями показано, что фаза ПЭЭК имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами a = 7,75-7,83 Å, b = 5,86-5,94 Å, c = 9,88-10,06 Å [96]. Рост сферолитов, состоящих из ламеллярных структур, происходит вдоль оси b, т.е. в радиальном направлении [97-101]. Образующиеся в процессе кристаллизации сферолиты обладают радиальной симметрией. При низкотемпературной кристаллизации наблюдается хаотическое расположение ламеллей с основным центром их роста у края сферолитов. Кристаллизация при повышенных температурах также происходит вдоль кристаллографической оси b, как в случае Помимо низкотемпературной кристаллизации [102]. вышеописанных структур, наблюдается крупная ветвеобразная упаковка ламеллей – т.е. повышение температуры кристаллизации приводит к увеличению размеров сферолитов и их «разрыхлению». Радиус сферолитов, наблюдаемых в диапазоне температур 240-287 °C, изменялся от 12,7 мкм до 21,9 мкм [103]. Авторами [98-101] были получены данные по скорости кристаллизации ПЭЭК, которые составляют 264 нм/с при 277 °С и 320 нм/с при 300 °С. Различными методиками, такими как ИК-спектроскопия [104, 105], ДСК [106, 107] и WAXS [98-101] определено содержание кристаллической фазы, составляющее 30-48%. В литьевом ПЭЭК (М_w = 83·10³ Да) степень кристалличности составляет 30-50% [89], процесс кристаллизации такого полимера В расплаве аналогичен кристаллизации ΠЭΤΦ [117]. Кристаллизация ПЭЭК в растворе исследовалась в работах [103, 108]. Исследованные растворители (бензофенон и α-хлорнафталин) позволили получить сферолиты, аналогичные кристаллизации в расплаве, но состоящие из очень тонких длинных ламеллярных цепей, растущих в радиальном направлении b.

Аморфный полиэфирэфиркетон можно получить из расплава в тонких покрытиях (<1 мм) при погружении в холодную воду, частично аморфный ПЭЭК также образуется при литье под давлением, если поверхность детали подвергается быстрому охлаждению расплава [100, 101,109]. Основываясь на данных рентгеноструктурного анализа, размер простой эфирной и кетогруппы сопоставимы, из чего авторами сделан вывод, что склонность к кристалличности слабо зависит от химического строения в ряду полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов [97].

В современной литературе широко описано трибологическое поведение композитов ПЭЭК, наполненных твердыми смазками, короткими углеродными волокнами и нанонаполнителями различного химического строения [125, 126]. Однако в существующих работах нет подробных исследований трибохимических процессов, происходящих при трении ПЭЭК. Затруднения подобных исследований, вероятно, связаны с нерастворимостью и химической устойчивости ПЭЭК к большинству растворителей [96]. Многие

авторы в случае исследования продуктов износа оперируют данными вязкости расплавов или ПТР серии ПЭЭК различной молекулярной массы.

Влияние молекулярной массы на трибологические и механические полиэфирэфиркетона исследовано в работе [111]. свойства Авторы исследовали набор из трех полимеров различной молекулярной массы. Показано, что с увеличением ММ полимера снижаются модуль упругости при растяжении и микротвердость. При повышении молекулярной массы также наблюдается рост коэффициента трения и износостойкости. Авторы полагают, микрофотографий на основании продуктов износа [112], что высокомолекулярный образец, имеющий меньшую кристалличность [113], большие пластические деформации испытывает сравнительно с низкомолекулярными образцами. Это позволяет повысить износостойкость при низких контактных давлениях (1 МПа, 1 м/с), когда основным механизмом износа является микрорезание. При повышении контактного давления (4 МПа, 1 м/с) проходящие пластические деформации оказывают большее влияние на образование пленок переноса и, как следствие, приводят к повышенному износу. В этом случае, как полагают авторы, высокая жесткость определяет износостойкость полимерного материала. В работе [114] показано, что повышенная жесткость покрытий на основе ПЭЭК различной степени кристалличности приводит к улучшению трибологических параметров. Повышение молекулярной массы ПЭЭК также позволяет повысить модуль при сдвиге, ударную вязкость и предел прочности, но при этом снижается модуль Юнга [115, 116].

Трибологическое поведение «высокомолекулярного» ПЭЭК исследовано также в других работах. Исследование трения образцов ПЭЭК различной молекулярной массы (М_w = 14-56 кДа), подвергнутых отжигу при температурах 265-290 °C, позволило установить, что износостойкость повышается с ростом молекулярной массы, но в определенном диапазоне руфактора [117]. В той же работе приводятся данные о трении ПЭЭК при

высокой скорости скольжения (3 м/с, 1 МПа), где наиболее высокий коэффициент трения наблюдается у «высокомолекулярного» образца ПЭЭК. Повышение нагрузки отрицательно сказывается на коэффициенте трения низкомолекулярного полимера, но не высокомолекулярного вследствие менее прочных межсферолитных аморфных связей. Здесь авторы отмечают, что при повышенном давлении в условиях трения большее количество энергии поглощается аморфной структурой ПЭЭК, которая имеет более развитую физическую сетку зацеплений у высокомолекулярных образцов. Отмечается, что высокий показатель межмолекулярного взаимодействия позволяет износостойкость. Подобная повысить гипотеза подтверждается исследованиями трибологического поведения ПА и ПБТФ. Также авторы полагают, что поверхностная энергия почти не зависит от молекулярной массы, поэтому коэффициент трения ПЭЭК изменяется незначительно с ростом молекулярной массы [117].

Основным видом износа ненаполненного ПЭЭК является выкрашивание полимера в процессе трения, для композитов на его основе – сегрегация стеклянных и углеродных волокон из полимерной матрицы на поверхность [119, 120]. Повышенную износостойкость композитов, по сравнению с ненаполненным ПЭЭК, ослаблением связывают с адгезионного взаимодействия при трении [118]. Усталостный износ при трении качения со стальным контр-телом происходит вследствие проходящего процессов микропроскальзывания И адгезии, что характеризуется относительно высоким значением коэффициента трения, равным ~0,4 [117]. Механизм абразивного износа наблюдается также в случае наполнения полиэфирэфиркетона политетрафторэтиленом и частицами титаната калия, взаимодействующего с полимерной поверхностью как абразивное третье тело в процессе трения [124,125].

Для ПЭЭК показано, что увеличение степени кристалличности приводит к пониженному износу [122]; также износостойкость снижается при понижении степени кристалличности [123].

1.3.2. Синтез и трибологические свойства полифениленсульфида

Наряду с полиэфирэфиркетоном, основным из применяющихся в современных узлах трения термостойких термопластов, в трибологии применяется также другой представитель этого класса полимеров – полифениленсульфид (ПФС) [96].

частично-кристаллический Полифениленсульфид – термопласт, сочетающий отличные физико-механические свойства, термостойкость и стойкость. Основным способом получения ΠФС химическую В промышленности является реакция п-дихлорбензола с Na₂S·9H₂O в Nметилпирролидоне в инертной среде при T > 125 °C (схема 11). При этом образуется низкомолекулярный кристаллический ароматический полимер, повысить молекулярную массу возможно, возвращая до 50 % полученного ПСФ обратно в реактор. Гомополиконденсацией солей щелочных металлов пгалогентиофенола в растворе или твердой фазе получают линейный ПФС [127].

Важным свойством линейного ПФС является его способность к структурированию в присутствии кислорода воздуха. При длительном нагревании на воздухе (280 °C, 5 ч) этот полимер проявляет свойства реактопласта [96]. При длительном термическом воздействии в среде воздуха на волокна ПФС, так же, как в линейном ПФС, наблюдаются структурные изменения, а именно образование С-С связей в процессе сшивки, и групп SO и SO₂ при окислении атома серы в полимерной цепи [133]. Основным механизмом образования сшитых систем на основе ПФС является

взаимодействие пероксидов и радикалов серы, образующихся при воздействии кислорода [134]. Образованию радикалов и дальнейшей сшивке, вероятно, способствует УФ-излучение [135, 136].

Химическая стойкость, термоустойчивость, низкое водопоглощение и диэлектрические свойства ненаполненного ПФС позволили использовать этот материал в различных высокотехнологичных отраслях промышленности. Основными областями применения ΠФС являются электроника И электротехника, химическое машиностроение, автомобильная промышленность. Переработка ПФС проводится в большинстве случаев литьем позволяющим обеспечить под давлением, высокую производительность производства. Размерная стабильность, малая ползучесть ПФС позволяет изготавливать из него высокоточные детали, превосходящие металлы и реактопласты по стойкости к коррозии и износостойкости. Высокомолекулярные продукты ПФС используются для изготовления волокон и пленок [137] гибких печатных плат, низкомолекулярные – в качестве покрытий в электротехнике [138].

ПФС имеет отличную химическую стойкость к большинству растворителей, даже при повышенных температурах. Свойства ПФС не изменяются при его обработке 30%-ми водными растворами соляной, серной, фосфорной кислоты при температурах немного выше T_C. Концентрированная серная кислота при 93 °C приводит к деструкции полимера [96, 127].

Вследствие высокой температуры плавления (T_{пл.} = 285-290 °C) и химической стойкости к растворителям, свойства этого полимера ранее, как и в случае ПЭЭК, не удавалось подробно охарактеризовать. Развитие высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) позволило исследователям [139, 140] определить коэффициенты уравнения Марка-Хаувинка. Позднее, методом высокотемпературной ГПХ (210-220 °C) в хлорнафталине были определены молекулярные массы различных марок

ПФС, средневесовая молекулярная масса М_w составляла ~18-46,7 кДа [141, 186].

Линейный ПФС является частично-кристаллическим полимером ($\alpha = 50-65$ %) с температурой плавления кристаллической фазы T_{пл.} = 285-290 °C, температурой стеклования аморфной части T_c = 85-93 °C [127]. Введение в структуру боковых заместителей, например, метильных, гидрокси- и аминогрупп, понижает температуру плавления более чем на 100 °C [128]. Параметры орторомбической кристаллической решетки ПФС: *a* = 8,68 Å, *b* = 5,66 Å, *c* = 10,26 Å. Плоскости бензольных колец чередуются под углом +45° или -45° к кристаллографической плоскости 100 [142, 143].

В литературе приводятся ограниченные сведения по изучению влияния кристалличности на различные физико-механические и трибологические показатели ПФС. В работе [144] кристалличность ПФС регулировалась введением в полимерную матрицу волокон из этого же полимера. При содержании волокон ПФС свыше 25 % масс. наблюдается снижение коэффициента трения в 2 раза по сравнению с ненаполненным ПФС, до значения $f_{\rm тp} = 0,4$, при схеме трения блок-кольцо, v = 0,42 м/с, P = 200 H. Увеличение содержания волокон до 75 % масс. позволяет повысить кристалличность связующего ПФС с 26,8 % до 33,4 %. Также, такая степень наполнения приводит к увеличению прочности при разрыве в 2,5 раза по сравнению с волокнами ПФС и в 4,5 раза по сравнению со связующим ПФС до значения 45 МПа.

Отличительной особенностью ПФС от других термостойких полимеров, используемых в трении, является его самосмазываемость [145-149]. В работе [150] показано, что поверхность ПФС, наряду с ПАИ, ПЭТФ и ПСФ при трении претерпевает абразивный и адгезионный износ, что способствует образованию пленки переноса на контр-поверхности. Авторы работы [151] делают вывод, что перенесенный ПФС остается во впадинах, образующих шероховатость контр-тела, что способствует снижению коэффициента трения и износа. На поверхности стального контр-тела после трения с ПФС методом РФЭС многими исследователями обнаружены сульфид и сульфат железа, образующиеся в ходе трибохимических процессов распада как ненаполненного полимера, так и в составе композиционных материалов [155-157]. ПФС в ходе этого процесса, вероятно, образует п-фениленовые фрагменты [157]. В работе [158] исследовано трение композитов ПФС, наполненных PbTe и PbSe. В пленках переноса не было обнаружено следов серы, однако авторы не объясняют, почему с данным наполнителем не происходит трибодеструкция ПФС-связующего.

Исследование трения при высоких температурах (100-350 °C) модифицированных ПФС [158, 159], наполненных дисульфидом молибдена, позволило предположить, что наличие «жестких» полимерных цепей, полученных путем уменьшения подвижности или увеличения количества ароматических колец, положительно сказывается на трибологических характеристиках полимерных самосмазывающихся материалов. Основным недостатком данной работы является изучение полимеров с низкой молекулярной массой (М_w до 7,1 кДа) и отсутствие учета влияния термической деструкции MoS₂, проходящей в жестких температурных условиях переработки и испытаний.

В процессе переработки ПФС претерпевает процессы термоокислительной деструкции с образованием групп -C=O, -C-O-, -S=O и $>SO_2$ [133, 160, 161]. Также к появлению этих связей могут приводить сдвиговые усилия, возникающие при трении. По мнению авторов [156], термоокислительная деструкция приводит к повышенному взаимодействию между компонентами матрицы ПФС, например, наполнителями, повышенной адгезии к стальной подложке при нанесении покрытий, и в процессе трения при формировании пленки переноса. Предполагается, что образование трибоокисленной пленки переноса понижает адгезионную прочность этой пленки на контр-теле, однако образование однородного трибоокисленного

слоя может приводить к росту адгезионной компоненты силы трения и вызывать повышенный коэффициент трения и износ [161].

Применение эффекта самосмазывания позволило получить материалы основе ΠΦC. наполненные полиарамидными волокнами [148]. на Трибохимически активные кевларовые волокна способствуют деструкции и окислению ПФС вследствие большего фрикционного нагрева, возникающего в зоне контакта. Это позволяет снизить износ в 2-9 раз по сравнению с ненаполненным ПФС, в зависимости от степени армирования, однако коэффициент трения при трении по стали исследованных композитов выше. Сравнительные исследования нанокомпозитов ПФС, наполненных CuO, и армированных полиарамидными и углеродными волокнами, позволяют сделать вывод, что в случае ПФС лучшие трибологические параметры имеют органопластики [162].

Исследование различных дисперсных микро- и нанонаполнителей на основе ПФС-связующего позволило установить влияние химического строения наполнителей на трение композитов. Так, CuO и TiO₂ (до 2 %об.) в составе нанокомпозитов ПФС, позволяют получать более прочные пленки переноса на поверхности стального контр-тела ПО сравнению с ненаполненным полимером. Введение наноразмерных ZnO₂ и SiC в любых количествах приводит к снижению прочности пленки переноса [163]. Авторы обусловливают подобное поведение нанокомпозитов наличием нульвалентных атомов меди и титана, обнаруженных методом РФЭС в пленке переноса. При трении нанокомпозитов ПФС+ZnO₂ и ПФС+SiC не обнаружено восстановленного металла и иных соединений, которые способствовали бы адгезии к контр-поверхности [145]. Той же группой улучшению исследователей рассмотрено влияние деформируемости наполнителей на трибологические свойства композитов ПФС [165]. Обнаружено, что наполнители, претерпевающие в процессе трения пластические деформации, например, сульфиды серебра и меди, имеют хорошую адгезию к полимерной

матрице, и приводят к лучшим трибологическим показателям. Недеформируемые в данных условиях (v = 1 м/с, P = 0,65 МПа) наполнители – сульфид олова и фторид цинка, имеют плохую адгезию к полимеру и ухудшают его трибологические свойства. Износостойкость ПФС понижается при введении таких наполнителей как Al_2O_3 [154], CaF_2 и ZnF₂ [153], PbSe [167].

1.4. Антифрикционные органопласты

Наряду с композиционными материалами на основе термопластичных матриц в отечественной промышленности применяются материалы на основе реактопластов, наполненных синтетическими волокнами различного химического строения, т.е. антифрикционные органопласты.

Сложность создания подобных систем заключается в том, что наряду с улучшением износостойкости и прочностных характеристик при введении синтетических армирующих волокон происходит рост коэффициента трения. В связи с этим, некоторые полимерные волокна используются в качестве фрикционного наполнителя органопластов, применяемых в качестве материалов тормозных колодок [168-173].

Научный подход к созданию отечественных материалов антифрикционного назначения был заложен в 80-х годах прошлого века, в связи с требованиями промышленности к свойствам новых триботехнических материалов. Тогда же волокно на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазола и фенолоформальдегидное связующее были выбраны в качестве материалов, способствующих формированию необходимого комплекса трибологических свойств.

Благодаря строению полимерных волокон, органопласты на их основе обладают способностью к пластическому деформированию и, следовательно, проявляют меньшую хрупкость при эксплуатации. Вследствие процесса диффузии связующего в поверхностный слой органических волокон и

образования межфазного слоя, такие материалы обладают боле высокими показателями прочности и ударной вязкости [174, 175].

Применение органопластов антифрикционного назначения, например, текстолитов на основе природных целлюлозосодержащих волокон, получило развитие еще в 30-х годах XX века. С 40-х годов, для удовлетворения требований морской и авиационной военной техники, началось внедрение новых типов органопластов, содержащих в своем составе различные синтетические волокна, в основном, полиамиды [176-199].

В последующие годы в антифрикционных органопластах применялись волокнистые наполнители «нового» поколения (полиимиды, полиэфирэфиркетоны и др.), обладающие высокими термическими и физикомеханическими показателями наряду с негорючестью. В настоящее время во фрикционных и антифрикционных органопластах с повышенными прочностными характеристиками применяются полиарамидные волокна.

Волокна на основе поли-п-фенилентерефталамида («Kevlar») применяются в качестве наполнителя композиционных материалов, широко использующихся в различных отраслях промышленности [178-198]. В качестве фрикционных материалов композиты с полиарамидными волокнами применяются как замена асбесту, что позволяет существенно повысить износостойкость фрикционных органопластиков.

Одним из перспективных трибостабильных полимеров с высокой степенью кристалличности, выпускаемых промышленно, является поли-пфенилен-1,3,4-оксадиазол (полиоксадиазол). Первые работы по синтезу и свойствам полиоксадиазолов, 1,3,4содержащих В своем строении оксадиазольные циклы, описаны в 60-70-х годах прошлого века [200]. Основным, промышленно выпускаемым материалом ИЗ ЭТОГО полиоксадиазола является волокно [201], однако широкого применения в промышленности в качестве армирующих волокон данный полимер не нашел

ввиду существования более прочных волокнистых материалов, например, на основе полибензимидазола или ароматических полиамидов [202-205].

Основным классом термореактивных связующих для композиционных антифрикционных органопластов являются фенолоформальдегидные полимеры ($\Phi\Phi$). Они широко применяются при создании антифрикционных повышенной полимерных материалов вследствие ИХ термической И химической стойкости и износостойкости. Для улучшения трибологических свойств в фенолоформальдегидное связующее вводят наполнители различной природы и структурной организации (графит, технический углерод, дисульфид молибдена, оксиды алюминия, железа и меди, а также волокна различной природы), что позволяет получить антифрикционные материалы с низким коэффициентом трения и износом без применения смазки (0,04-0,06) для подшипников скольжения, уплотнений, направляющих, работающих при повышенных температурах [56, 206-215]. В узлах трения традиционно используют резольный тип смолы, которые обычно отверждают нагреванием. Поскольку при отверждении происходит по существу продолжение поликонденсации, резолы называют одностадийными смолами, в отличие от новолаков так как для их перевода в термореактивное состояние необходимо воздействие отвердителей, способного образовывать метиленовые мостики между фенольными ядрами.

Фенолформальдегидные олигомеры используют в производстве различных композиционных материалов – пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков и т.п. Изделия на основе фенолформальдегидных полимеров характеризуются высокой механической прочностью, тепло- и термостойкостью, устойчивостью к кислотам, хорошими электроизоляционными свойствами.

Широкое применение фенолформальдегидных олигомеров обусловлено их низкой стоимостью, доступностью, лёгкостью получения полимеров и переработки композиционных материалов, хорошими свойствами изделий. В

работе [216] показано, что фенолформальдегидные смолы в сочетании с обладают износостойкими волокнами отличными антифрикционными характеристиками. По данным [217,218] трибохимически активные фенолоформальдегидные полимеры используются в качестве связующих антифрикционных волокнонаполненных материалов типа текстолита, обладают рядом преимуществ по сравнению с термопластичными и другими термореактивными полимерами, обеспечивая высокие эксплуатационные показатели ПКМ.

Благодаря технологичности производства, комплексу высоких трибологических, физико-механических и экономических показателей и возможности варьирования свойств на стадии производства, применение антифрикционных органопластов в машиностроении за более чем 100-летний период (с начала ХХ в. по н.в.) приобрело глобальный характер [15, 219, 220]. По создания как узкоспециализированных, возможностям так И универсальных антифрикционных композиционных материалов широкого применения, органопласты в настоящее время являются одними из передовых материалов.

1.5. Применение сополимеров в трении

К сожалению, в существующей научной литературе почти нет сведений о систематическом изучении трибологических свойств сополимеров термостойких термопластов в зависимости от соотношения сополимерных звеньев и т.п. Сведения о применении различных сополимеров в трении, в основном, приводятся в патентной литературе.

В патентах [221-223] рассмотрены различные композиции ПФС и его сополимерных продуктов. Содержание сополимерных звеньев в ПФС (схема 12) составляет ~ 30-50 мол.%. Однако влияние соотношения сополимерных звеньев на коэффициент трения и износ в этих работах не рассматривается.


где

(12)



В патенте [224] описано применение в качестве вибропоглощающего материала нанонаполненного высокомолекулярного блок-сополимера полиариленэфиркетона, содержащего в своей структуре силоксановые звенья (схема 13). Авторы изобретения полагают, что рассеиванию энергии в процессе воздействия вибрации способствует сочетание «жестких» и «гибких» фрагментов цепи сополимера.



 $R_1 = -CH_3, -C_2H_5, -Ph.$

В патенте [225] исследован синтез сополимерных полиариленэфиркетонов, имеющих в своем строении сульфидные или сульфоновые группы в основной цепи и 3-трифторметилфениловый фрагмент в боковой цепи (схема 14). Такие сополимеры ПАЭК претерпевают процессы структурирования при облучении электронами.



Трение сополимера ПАЭК, имеющего в основной цепи п-фениленовые фрагменты вместо сульфидных связей, исследовано в работе [226]. Коэффициент трения этого сополимера составляет ~0,3-0,4 в зависимости от скорости скольжения, что ниже, чем у ПЭЭК, однако износостойкость сополимера хуже. Авторы связывают такое изменение износостойкости с влиянием боковых 3-трифторметилфениловых подвесок, затрудняющих кристаллизацию сополимера.

Исследование влияния бифениленовых фрагментов в основной цепи сополимеров ПЭЭКК также рассмотрено в работе [226]. Показано, что степень кристалличности изменяется от соотношения фениленовых и фенильных колец в структуре сополимера, при этом высокая степень кристалличности изученных сополимеров приводит к повышенному коэффициенту трения и лучшей износостойкости. Сополимеры с низкой степенью кристалличности имеют лучшие показатели коэффициента трения, однако проявляют меньшую износостойкость.

В патенте [227] описано получение наполненного фторопластом сополимерного полисульфона, содержащего сульфоксидные и сульфидные группы, имеющего M_W = 40-200 кДа. Данный материал предлагается использовать в качестве прочной и абразивоустойчивой оболочки тросов.

В патенте [228] рассмотрено применение наполненных полиариленэфиркетонов - ПЭЭК, ПЭК, и их сополимеров с фениленовыми фрагментами (PEDEK и т.п.). Сложные системы на основе этих полимеров и сополимеров, включающие твердые смазки, короткие волокна и порошки металлов, имеют коэффициент трения 0,004-0,014 в зависимости от количества добавок в композиции.

38

2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Аморфные полиариленэфиркетоны

Все аморфные полиариленэфиркетоны синтезированы в ИНЭОС РАН им А.Н. Несмеянова в лаборатории полиариленов д.х.н. Шапошниковой В.В. и д.х.н. Салазкиным С.Н., синтез проводился в N,N-диметилацетамиде по реакции нуклеофильного замещения. Молекулярную массу ПАЭК регулировали введением монофункционального мономера 4фторбензофенона.

2.1.1.1. Полиариленэфиркетон на основе бисфенола А

Полиариленэфиркетоны на основе дифенилолпропана (бисфенола А, диана) являются термостойкими термопластами, которые обладают комплексом хороших физико-механических свойств (табл. 2.1.1). Переработка этих полимеров возможна традиционными методами – литьем под давлением, экструзией, прессованием, а также поливом из раствора для получения пленочных покрытий. Структурная формула ПАЭК на основе бисфенола А:



Табл. 2.1.1. Физико-механические свойства ПАЭК на основе

бисфенола А [58]

η _{пр.} , дл/г	σ_0 , M Π a	σ_p , MПa	ϵ_0 , %	ϵ_p , %	Е, ГПа
0,41	65	55	5,2	58	1,7
0,53	70	80	5,2	214	1,8
0,63	69	70	13	141	6
0,75	60	95	4,6	240	1,6
1,0	60	80	6,0	200	1,4
1,16	60	90	5,0	240	1,8
2,49	70	95	5,3	240	1,9

где σ_0 – предел вынужденной эластичности; σ_p – прочность в момент разрыва; ϵ_0 – деформация, при которой появляется предел вынужденной эластичности; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; Е– модуль высокоэластичности.

2.1.1.2. Кардовые полиариленэфиркетоны

Исследовали кардовые гомо- и со-ПАЭК различного химического строения:



ПАЭК-9

Табл. 2.1.2. Физико-механические показатели исследованных

Полимер	η _{пр.} , дл/г	σ_0 , M Π a	σ_p , MПa	ϵ_0 , %	ϵ_p , %	Е, ГПа
ПАЭК-З	0,54	81,9	74,4	14,0	68,0	0,7
ПАЭК-5	0,62	75,6	84,3	15,2	14,5	6,0
ПАЭК-7	0,42	72,2	72,2	17,9	18,0	4,2
ПАЭК-8	0,62	69,6	74,6	14,6	16,7	4,8
ПАЭК-4	0,42	78,1	77,2	15,8	19,4	5,0
ПАЭК-9	0,72	93,9	83,9	16,2	19,9	5,2

кардовых ПАЭК (p/q = 0.5/0.5)

Серия сополимеров ПАЭК, отличающихся количеством кардовых групп

(табл. 2.1.3):



Табл. 2.1.3. Серия со-ПАЭК с различным количеством кардовых

фталимидиновых групп

Полимер	η _{пр.} , дл/г	p/q	σ _p , MΠa	ε _p , %	Е, МПа
ПАЭК-10	0,70	0,90/0,10	61,5	40	1605
ПАЭК-15	0,76	0,85/0,15	61,8	35,4	1628
ПАЭК-25	0,70	0,75/0,25	62,5	31,9	1652
ПАЭК-50	0,50	0,50/0,50	63	7,7	1805
ПАЭК-75	0,52	0,2/0,75	71	5,2	2011

2.1.2. Полисульфоны

В работе исследовали полисульфоны отечественного производства (АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова») марок ПСК-1, ПСФ-150 с показателем приведенной вязкости 0,56, 0,49 и 0,5 дл/г (в хлороформе). Данные полисульфоны – клеевой марки, представляют собой продукт взаимодействия дифенилпропана дихлордифенилсульфоном. с Предназначены для изготовления пленочного клея и модифицированных связующих композиционных материалов, используемых ДЛЯ В авиакосмической и медицинской технике.

Табл. 2.1.4. Свойства исследованных ПСФ марок ПСК-1, ПСФ-150

Марка	η _{пр.} , дл/г	σ _p , MΠa	σ _т , МПа	ε _p , %	Е, ГПа	Т _{разм.} по Вика при нагрузке 49 Н, °С
ПСИ 1	0,49	59	72	9,8	2,5	180
IICK-I	0,50	-	-	10,3	2,6	187
ПСФ-150	0,56	-	-	12,5	2,6	190

(по данным производителя)

2.1.3. Полиэфирэфиркетон

В работе исследовали частично-кристаллические ненаполненные полиэфирэфиркетоны марок Victrex 450G и Ketron 1000, широко применяющиеся в различных областях техники.

Табл. 2.1.6. Свойства ПЭЭК Victrex 450G и Ketron 1000

(по данным производителя)

Марка ПЭЭК	Victrex 450 G	Ketron 1000
Внешний вид	Порошок белого) цвета
ПТР, г/10 мин	10	2
σ₀, МПа	98	115
σ _{изг} , МПа	125	-
ε _p , %	45	17
Е, ГПа	3,8-4,0	4,3
T _c , ^o C	143	-
Тпл, °С	343	340
ρ, г/см ³	1,30	1,31
Водопоглощение, %	0,45	0,45

2.1.4. Полифениленсульфид

В работе исследовали частично-кристаллический полифениленсульфид марки Fortron 0205B4 20µm, используемый, в основном, для получения покрытий и для литья под давлением. Производителем рекомендуется в качестве связующего в системах с ПТФЭ.

Табл. 2.1.7 Свойства ПФС Fortron 0205В4 20µm

Внешний вид	σ ₀, МПа	σ _{изг} , МПа	Е, ГПа	Tc, ⁰C	Тпл., °С	р, г/см ³	Водопоглощение, %	ПТР, г/10 мин
Порошок бежевого цвета	75	130	3,9- 4,0	90	280	1,35	0,01	167

(по данным производителя)

2.1.5. Полиоксадиазольное волокно («Арселон»)

Полиоксадиазольное волокно мирки «Арселон» применяется в качестве армирующих волокон в антифрикционных материалах.

2.1.8. Свойства полиоксадиазольного волокна «Арселон»

(по данным производителя)

Показатель	Величина
Плотность, Γ/cm^3	1,44
Прочность, сН/текс	50-90
Относительное удлинение, %	4-8
Относительное удлинение в мокром состоянии, %	4-5
Понижение прочности при повышенной температуре(теп	лостойкость), %
при 300°С	50-60
при 400°С	70-80
Кислородный индекс, %	27-29
Температура эксплуатации, °С	250-300
Гигроскопичность, %	25-26
Равновесное набухание в воде, %	39-40
Усадка в кипящей воде, %	1-1,3

2.1.6. Волокна на основе поли-п-фенилентерефталамида («Kevlar»)

«Кевлар» (волокна на основе поли-п-фенилентерефталамида) – полиарамидное волокно с высокими показателями модуля упругости и прочности. Материалы на основе этого органического волокна широко используются как в промышленности, так и в спецтехнике ввиду отличных физико-химических свойств.

2.1.9. Свойства волокна «Кевлар»

(по данным производителя)

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,44
Влагопоглощение, %	3,5
Прочность при разрыве, МПа	3000
Модуль упругости, ГПа	112,4
Относительное удлинение при разрыве, %	2,4
Температура термической деструкции, °С	427-482

2.1.7. Волокна на основе поли-м-фениленизофталамида («Nomex»)

Тканные материалы из волокна поли-м-фениленизофталамида «Номекс» являются основным компонентом при производстве огнестойкой одежды. Мета-положениебензольных колец в строении полимера приводит к снижению физико-механических характеристик и степень кристалличности по сравнению с поли-п-фенилентерефталамидом (табл. 2.1.10).

2.1.10. Свойства волокна «Номекс»

(по данным производителя)

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,38
Влагопоглощение, %	4,0
Прочность, сН/текс	35-44
Модуль упругости, сН/текс	1100
Относительное удлинение при разрыве, %	16-25

2.1.8. Фенолоформальдегидная смола

Связующим для исследованных органопластов является фенолоформальдегидная смола (бакелитовый лак) ЛБС-20, ГОСТ 901-2017.

2.1.11. Свойства фенолоформальдегидной смолы ЛБС-20

(по данным производителя)

Показатель	Величина
Массовая доля смолы, %	70-80
Массовая доля свободного фенола, %, не более	10,0
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	2,5
Время желатинизации, с	50-130
Вязкость динамическая, мПа·с, не менее	450-2400

2.2. Методы исследования

2.2.1. Определение приведенной вязкости

Приведенную вязкость (η_{пр.}) ПАЭК и ПСФ измеряли в хлороформе при 25 °C при концентрации 0,5 г полимера в 100 мл растворителя на вискозиметре Убеллоде с диаметром капилляра 0,60 мм.

Расчет η_{np} , осуществили по формуле:

$$\eta_{\scriptscriptstyle np.}=rac{{\cal T}_1}{{\cal T}_0}$$
 [дл/г],

где τ_0 – среднее значение времени истечения растворителя, с;

 τ_1 – среднее значение времени истечения раствора полимера, с;

с – концентрация раствора – 0,5 г полимера на 100 мл растворителя.

2.2.2. Методика изготовления органопластов

Для получения композиционных материалов, содержащих короткие органические волокна («волокниты»), использовали фенолоформальдегидное связующее, волокна «Арселон», «Кевлар» и «Номекс», в массовом соотношении наполнитель:связующее, равным 50:50. Длина волокон составляла 10-15 мм.

Сначала проводили замер массы наполнителя, затем взвешивали количество смолы, с пересчетом на ее сухой остаток, и разбавляли небольшим количеством этанола (2-5 мл) для снижения вязкости связующего. Далее проводили пропитку волокон раствором смолы в течение 15 мин при постоянном перемешивании системы для лучшей пропитки. Полученные препреги сушили 24 часа в вытяжном шкафу при комнатной температуре, затем высушивали в термошкафу 2 ч при температуре 100 °C с целью удаления летучих веществ (влаги, спирта, свободного фенола).

2.2.3. Технология получения образцов

Образцы для исследований получали методом горячего прессования на гидравлическом прессе при различных технологических условиях по следующей схеме:

1) Приготовление навески препрега или термопласта на аналитических весах – для фрикционных испытаний 0,4 г, для пластометрических испытаний термопластов 0,04 г.;

2) Навеску помещают в пресс-форму, оборудованную нагревающим устройством с термопарой; между пуансонами и навеской прокладывали полиимидную пленку и фторопластовую лакоткань во избежание прилипания образца к стальным поверхностям пресс-формы;

3) В случае прессования органопластов, пресс-форму нагревали до T = 80 °C, с кратковременной подачей усилия F = 1000-1200 кгс с целью уплотнения пропитанных волокон, затем температуру поднимали до T = 155-165 °C и прессовали при F = 1000-1200 кгс с одновременным охлаждением пресс-формы до 70 °C, после чего извлекали полученный образец органопласта;

4) В случае прессования термопластов и смесей на их основе, прессформу нагревали до необходимой температуры (T = 200; 280; 320; 380 °C) в зависимости от T_C полимера или целей испытания;

5) По достижении температуры прессования подавали необходимое усилие (F = 200 и 500 кгс для образцов на пластометрические и фрикционные испытания, соответственно);

6) Далее охлаждали пресс-форму до температуры, на 20 °С ниже температуры стеклования со скоростью 10 °С/мин не снимая давления;

 После охлаждения снимали давление и извлекали образец из прессформы; 8) Проводили механическую обработку образцов для подготовки к испытаниям – удаление облоя, создания отверстий для подложки фрикционной машины.

2.2.4. Пластометрические и термомеханические испытания

Определение растекаемости полимерных образцов проводили на плоскостном пластометре ПП-1 (рис. 2.2.4.1.). На приборе проводится сжатие образца между параллельными плоскостями под действием постоянной нагрузки в условиях линейного роста температуры.

Исследуемый образец - диск диаметром D = 6 мм и высотой h = 1 мм. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин. Испытания образцов проводили при удельном давлении 1, 5, 13 кгс/см².

С учетом поправки на собственное тепловое расширение прибора, определяли зависимость высоты таблетки от температуры, позволяющую судить о теплостойкости исследуемого образца. По полученным данным строили зависимость деформации образца от температуры.



Рис. 2.2.4.1. Схема плоскостного пластометра ПП-1

Термомеханические испытания образцов термопластов проводили по методике [239]. Скорость нагревания 5 °С/мин, нагрузка 0,1 МПа. Измерения проводили в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН.

2.2.5. Определение показателя текучести расплава

Определение показателя текучести расплава (ПТР) частичнокристаллических полимеров было проведено на приборе ИИРТ-М. Показатель текучести расплава определяется как масса материала, экструдированного за определенное время через стандартный капилляр при заданных условиях испытания (давлении и температуре) и измеряется в г/10мин. Необходимое давление на материал создается при помощи поршня с установленным грузом.

В приборе используется стандартный капилляр из закаленной стали с диаметром отверстия d = 1,180 мм, экструзионная камера обогревается нагревателем до $T = 400 \pm 0,5$ °C.

Порядок работы на приборе ИИРТ-М:

1. В экструзионную камеру прибора устанавливают капилляр и закрывают отверстие капилляра для предотвращения вытекания полимера до установки груза и начала испытания.

Устанавливают необходимую рабочую температуру термостатирующей камеры прибора и выдерживают ее при этой температуре
 15 мин. Для исследуемых полимеров температура составляет T = 350 °C для ПФС и T = 380 °C для ПЭЭК.

3. Подбирают необходимые грузы (F = 5,00 кгс) для испытания выбранного полимера, надевают их на держатель рабочего поршня.

4. В экструзионную камеру загружают образец материала массой m = 4 6 г и вручную уплотняют его. Время загрузки полимера составляет 1-2 мин.

5. В камеру вставляют поршень с грузом и выдерживают под давлением в течение 5-10 мин.

6. После выдержки под давлением открывают отверстие капилляра и дают полимеру свободно течь.

7. Для измерения ПТР отбирают отрезки экструдированного полимера, последовательно отсекаемые каждые 10 с. Отрезки с пузырьками воздуха не учитываются в расчете ПТР.

8. После охлаждения отрезки, которых должно быть не менее пяти, взвешивают каждый по отдельности с погрешностью 0,001 г. Общая масса определяется как среднее арифметические результатов взвешивания всех отрезков.

9. После каждого эксперимента проводится чистка прибора в нагретом состоянии.

Показатель текучести расплава определяется выражением:

$$\Pi TP = \frac{t \cdot m}{\tau},$$

где t – время испытания, c; m – средняя масса экструдируемых отрезков, г; т – интервал времени между последовательными отсечениями отрезков, с.

2.2.6. Фрикционные испытания

Для исследования фрикционных свойств образцов использовалась трибологическая машина горизонтального типа И-47К54 (рис. 2.2.5.1).



Рис. 2.2.5.1 Схема машины трения И-47: 1- двигатель, 2- образец, 3 - место контакта, 4 – контр-тело, 5- система измерения.

Исследуемые образцы представляли собой диски диаметром D = 22 мм и высотой h = 1 мм. В качестве контр-тела использовались втулка с площадью контакта S = 1,335 см² (в термофрикционных испытаниях) и деталь с тремя стальными шарами (d = 5 мм, сталь 3x13) для устранения фактора фрикционной температуры в процессе опыта. Расчетная площадь контакта при трении составляет S = 1,36 мм².

Скорость нагрева при термофрикционных испытаниях составляла 10 °С/мин, по результатам испытаний строили график коэффициента трения от температуры.

Образцы испытывали в течение 30 минут при скорости вращения v = 0,5 м/с и давлении P = 0,074, 10, 15 и 25 МПа в зависимости от выбранного контртела и грузов. Коэффициент трения (динамический) фиксировался непрерывно, износ – после испытания.

Исследование износостойкости и характера изменения коэффициента трения проводили по единой для всех образцов методике. Износ образца измерялся с помощью электронных весов (с точностью до 0,0001 г).

Коэффициент трения:

$$f = \frac{F_{mp}}{N} \tag{1}$$

где F_{mp} - сила трения, кгс;

N - нормальная нагрузка, кгс.

Сила трения, кгс:

$$F_{mp} = \frac{a}{b} (V - V_0) / 0.27 \cdot 10^{-3}$$
⁽²⁾

где a/b – отношение длины рычага (a – расстояние от центра втулки до датчика, b – действующие радиусы силы трения, рис. 1). Для используемого контр-тела соотношение a/b = 15,1 (b = 8,5);

V- значение напряжения выходного сигнала с датчика силы, мВ;

*V*₀ – нулевое значение напряжения на датчике, мВ;

0,27 · 10-3 – переводной коэффициент, мВ/кгс;

Давление на образец, кгс/см²:

$$P = N/S \tag{3}$$

50

где *N* - нормальная нагрузка, кгс;

S – площадь контакта, см².

2.2.7. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM800 фирмы Kratos (Великобритания). В качестве возбуждения применяли магниевый энергией источника анод с характеристического излучения $MgK_{\alpha} = 1253,6$ эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Каждая линия спектра была аппроксимирована гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытавших потери энергии, – прямой линией. Измерения проводили при давлении ~5·10⁻¹⁰ торр. Спектры регистрировались в режиме постоянного разрешения Фотоэлектронные относительного по энергии. спектры регистрировались с шагом 0,1 эВ. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи: Cu2p_{3/2} – 932,7 эВ, Ag3d_{5/2} – 368,3 эВ и Au4f_{7/2} – 84,0 эВ. Количественный анализ проводили на основе формулы:

$$I \approx A(E) \cdot \sigma \cdot f \cdot n \cdot \lambda(E) \tag{4}$$

Для данной области энергий функции A(E) и $\lambda(E)$ пропорциональны $E^{3/2}$ и $E^{1/2}$, соответственно. Численные значения σ и *f* для определения КЭЧ были взяты из справочника [229].

Поскольку при регистрации фотоэлектронных спектров непроводящих образцов, как правило, происходит зарядка поверхности в результате эмиссии вторичных электронов под действием рентгеновского излучения, которая приводит к смещению и уширению регистрируемых пиков, важной задачей является ее учет или компенсация. Обычно для этого используется в спектре C 1s выделяется состояние, обусловленное связями C-C/C-H, которому приписывается энергия 285,0 эВ. При регистрации спектров C 1s в обычном

режиме, т.е. без подачи смещения на образец в зависимости от условий на поверхности могут наблюдаться как относительно узкие, так и широкие пики, последние заметно увеличивают неопределенность определения энергии связи.

Для нейтрализации поверхностной зарядки с целью компенсации накопленного положительного используют заряда пушку облучают низкоэнергетических электронов, которыми исследуемую поверхность. При отсутствии пушки низкоэнергетических электронов частичная компенсация поверхностной зарядки осуществляется потоком электронов с фольги рентгеновской пушки, используемой в качестве фильтра тормозного излучения. Увеличение этого потока может быть достигнуто подачей положительного напряжения смещения на держатель образца, которое, однако, будет приводить к смещению фотоэлектронных пиков. С другой стороны, в случае неоднородных образцов зарядка поверхности может происходить различным образом на различных участках поверхности. Данное явление, называемое дифференциальной зарядкой, может быть использовано для выявления присутствующих неоднородностей. Влияние дифференциальной зарядки может быть усилено при подаче отрицательного смещения на держатель образца, что приводит к запиранию эмиссии части электронов.

2.2.8. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и ее составляющих проводился по методу, предложенному профессором, д.х.н., Аскадским А.А. [230, 231]

Расчет ван-дер-ваальсова объема.

Для расчета температуры стеклования необходимо знать значение ванндер-ваальсового объема звена полимера. Воспользуемся значениями ван-дерваальсова объема атомов, представленных в таблице 3 монографии для

52

расчета параметров энергии межмолекулярного взаимодействия для структуры ПАЭК на основе бисфенола А [235].

$$\sum_{i} \Delta V_{i} = 2\Delta V_{O,131} + 4\Delta V_{C,20} + 16\Delta V_{C,18} + 4\Delta V_{C,19} + \Delta V_{C,3} + 2\Delta V_{C,13} + \Delta V_{C,47} + \Delta V_{O,139} + 22\Delta V_{H,124}$$
$$\sum_{i} \Delta V_{i} = 2 \cdot 22.1 + 4 \cdot 11.6 + 16 \cdot 12.7 + 4 \cdot 8.4 + 4.5 + 2 \cdot 17.2 + 12.3 + 5.8 + 22 \cdot 2.0 = 388.4 \text{ Å}^{3}.$$

Расчет температуры стеклования.

Температура стеклования *T*^g рассчитывается по формуле

$$T_g = \frac{\sum_{i} \Delta V_i}{\sum_{i} a_i \Delta V_i + \sum_{j} b_j}$$
(5)

где a_i – атомные константы, характеризующие энергию слабого дисперсионного взаимодействия в виде усредненного вклада каждого атома в это взаимодействие; b_j – константы, характеризующие энергию сильного специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи и др.).

Величины *a_i* и *b_j* даны в упомянутой выше монографии.

$$\sum_{i} a_{i} \Delta V_{i} + \sum_{j} b_{j} = a_{C} (4 \Delta V_{C,20} + 16 \Delta V_{C,18} + 4 \Delta V_{C,19} + \Delta V_{C,3} + 2 \Delta V_{C,13} + \Delta V_{C,47}) + a_{H} (22 \Delta V_{H,124}) + a_{O,0} (2 \Delta V_{O,131}) + a_{O,6} (\Delta V_{O,139}) + 4b_{\pi} + 2b_{d} = 0.02(46.4 + 203.2 + 33.6 + 4.5 + 34.4 + 12.3) + 19.98(44.0) + 22.95(4.2) + 16(5.8) - 4(25.6) - 2(55.4) = 861.8 T^{-1} \cdot \text{Å}^{3}.$$

 $T_g = 388.4/861.8 \cdot 10^{-3} = 451$ K.

При расчете с помощью компьютерной программы «Каскад» получается величина 435 К. Небольшое расхождение связано с тем, что вручную расчет ван-дер-ваальсова объем атомов округляются с учетом первого знака после запятой, а программа не округляет эти значения, а рассчитывает их с большей точностью. Вторая причина связана с тем обстоятельством, что в течение последних 10 лет в расчетные схемы вводились некоторые небольшие изменения, которые не публиковались.

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и ее составляющих.

На основании подхода, кратко изложенного выше, можно произвести общей межмолекулярного взаимодействия расчеты энергии И ee взаимодействием составляющих, связанных с диполь-дипольным И водородными связями разных типов. Общая энергия межмолекулярного взаимодействия *<D>* описывается соотношением

$$\left\langle D\right\rangle = \frac{R\sum_{i} \Delta V_{i}}{0.455 \left(\sum_{i} a_{i} \Delta V_{i} + \sum_{j} b_{j}\right)} m \tag{6}$$

где m – число атомов в повторяющемся звене полимера (для ПАЭК m= 53), $\sum_{i} \Delta V_{i}$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера, R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К.

Подставляя уравнение (5) в формулу (6), получаем

$$\left\langle D\right\rangle = \frac{RT_{\rm g}}{0.455}m\tag{7}$$

и для сополимеров

$$\left\langle D\right\rangle = \frac{RT_{g,cop}}{0.455} \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k m_k \tag{8}$$

где $T_{g,cop}$ – температура стеклования сополимера, m_k – число атомов в повторяющемся звене *k*-го полимера

Для ПАЭК
$$\langle D \rangle = \frac{8.31 \cdot 451}{0.455} 53 = 437 \,_{\text{кДж/моль}}$$

Расчет по программе «Каскад» приводит к значению $\langle D \rangle = 421$ кДж/моль.

Энергия дисперсионного взаимодействия $<D>_d$ определяется из следующего выражения

$$\left\langle D\right\rangle_{\rm d} = \frac{R\sum_{i} \Delta V_{i}}{0.455 \left(\sum_{i} a_{i} \Delta V_{i}\right)} m \tag{9}$$

Для статистических сополимеров

$$\left\langle D\right\rangle_{\rm d} = \frac{R \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k \left(\sum_i \Delta V_i\right)_k}{0.455 \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k \left(\sum_i a_i \Delta V_i\right)_k} \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k m_k \tag{10}$$

Для ПАЭК $\langle D \rangle_{d} = \frac{8.31 \cdot 388.4}{0.455 \cdot 1075} \cdot 53 = 348 кДж/моль. Расчет по программе$

«Каскад» приводит к значению $\langle D \rangle_d = 345$ кДж/моль.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей рассчитывается из соотношения

$$\left\langle D\right\rangle_{\rm dd+h} = \left\langle D\right\rangle - \left\langle D\right\rangle_{\rm d} = \frac{mR\sum_{i}\Delta V_{i}}{0.455} \left[\frac{1}{\sum_{i}a_{i}\Delta V_{i} + \sum_{j}b_{j}} - \frac{1}{\sum_{i}a_{i}\Delta V_{i}}\right]$$
(11)

Для $\Pi \Im K \langle D \rangle_{dd+h} = \langle D \rangle - \langle D \rangle_{d} = 437 - 348 = 89$ кДж/моль. Расчет по программе «Каскад» приводит к значению 76.5 кДж/моль.

Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии межмолекулярного взаимодействия равно

$$\frac{\langle D \rangle_{\rm d}}{D} = 1 + \frac{\sum_{j} b_{j}}{\sum_{i} a_{i} \Delta V_{i}}$$
(12)

Для ПАЭК
$$\frac{\langle D \rangle_{\rm d}}{D} = 1 + \frac{-102.4 - 110.8}{1075} = 0.802$$
. Расчет по программе

«Каскад» приводит к значению 0.818.

Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей к общей энергии межмолекулярного взаимодействия рассчитывается из соотношения

$$\frac{\langle D \rangle_{\rm dd+h}}{D} = 1 - \frac{\langle D \rangle_{\rm d}}{D} = 1 - \frac{\sum_{i} a_i \Delta V_i + \sum_{j} b_j}{\sum_{i} a_i \Delta V_i} = -\frac{\sum_{j} b_j}{\sum_{i} a_i \Delta V_i}$$
(13)

Для ПАЭК $\frac{\langle D \rangle_{dd+h}}{D} = 1 - \frac{348}{437} = 0.204$. Расчет по программе «Каскад»

приводит к значению 0,182

2.2.9. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термогравиметрический анализ – метод исследования вещества и проходящих в нем изменений, протекающих при нагревании. Термогравиметрические исследования проведены на приборе Derivatograph-C, MOM, Венгрия. Нагрев образцов массой ~20 мг проводили на воздухе и в аргоне в диапазоне 20-800 °C, со скоростью нагрева 10°C/мин. В процессе опыта регистрировали изменение массы образца и величину теплового потока. По результатам эксперимента строили зависимость изменения массы и энтальпии от температуры.

Тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов, возникающих в материале при нагревании или охлаждении, определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод основан на регистрации энергии (тепловых эффектов), которая требуется для установления между образцом и стандартом нулевой разности температур, в зависимости от времени или температуры при нагревании (или охлаждении) с заданной скоростью.

Исследования методом ДСК проведены к.х.н. Бузиным М.И. на приборе DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) при скорости нагревания и охлаждения 10 °С/мин. В процессе испытания регистрировали разность тепловых потоков

между эталоном и образцом. По результатам испытания построили зависимость величины разности тепловых потоков от температуры и определяли величины тепловых эффектов химических реакций, протекающих в образце при нагревании, и температуры фазовых переходов образцов.

2.2.10. Рентгенодифракционный анализ

Степень кристалличности волокон определены по рентгенодифракционным данным, полученным с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) в геометрии Брега-Брентано (СиКα излучение, шаг по углу 0,02°2θ, скорость съемки 0,5-2 град/мин). Обработку данных проводили с использованием программы Topas 4.2 (Bruker AXS).

2.2.11. Определение микротвердости поверхности

Микротвердость поверхности определили путем вдавливания алмазной пирамиды на приборе ПМТ-3 при различных нагрузках (0,5; 1; 2; 5; 10 и 20 г) в течение 10 секунд. Пирамида имеет квадратное основание и угол при вершине между противоположными гранями 136°. В процессе испытания регистрировали геометрические размеры следа (диагональ) с помощью микроскопа. По результатам испытания строили зависимость микротвердости поверхности образца от глубины внедрения пирамиды.

2.2.12. Методика исследования микроструктуры

Для оценки структуры поверхности применялся лабораторный микроскоп Биомед ММР-1 с цифровой камерой-окуляром DCM500 и сто- и четырехсоткратным увеличением.

2.2.13. Измерение краевого угла смачивания

В данном методе на поверхность до трения и после трения помещается с помощью шприца капля дистиллированной воды. Диаметр капли составляет ~3 мм, это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра капли. В случае очень малых капель будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают преобладать силы гравитации. В данном методе

измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Замер значений краевого угла проводится в момент нанесения капли (0 мин), и через 2, 5, 10, 15 мин после нанесения.

3. Обсуждение результатов

3.1. Исследование трибологических свойств аморфных полиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и 4,4'- дифторбензофенона

В литературном обзоре показана актуальность исследования связи химического строения термостойких термопластов и их трения. Основные первоначальные исследования связи химического строения с трением были проведены нами на ПАЭК, полученных поликонденсацией бисфенола A и 4,4'-дифторбензофенона.

Технологические режимы переработки ПАЭК различных приведенных вязкостей (молекулярных масс), были получены в результате пластометрических испытаний (рис. 3.1.1).



Рис. 3.1.1. Влияние температуры на величину относительной деформации ПАЭК на основе бисфенола А различных приведенных вязкостей (P_{уд} = 13 кгс/см²)

Из приведенных данных (рис. 3.1.1) можно видеть, что в процессе опыта происходит размягчение образцов в интервале температур T = 140-150 °C. Значительный наклон пластометрических зависимостей наблюдается у ПАЭК невысокими приведенными вязкостями (до 1,0 дл/г), что может С свидетельствовать о невысоком показателе полидисперсности. Повышение молекулярной массы ПАЭК приводит К понижению максимальной деформации при температурах, соответствующих температурам текучести, составляющих T_т ~ 190-200 °C. У «высокомолекулярных» ПАЭК с приведенными вязкостями 1,16 и 2,49 дл/г происходит расширение температурного интервала размягчения, что связано, вероятно, с высокой полидисперсностью этих ПАЭК.

Данное предположение подтверждается результатами ГПХ-анализа образцов ПАЭК на основе бисфенола A с η_{пр.}= 0,75 дл/г и 2,49 дл/г (табл. 3.1.1). Особенностью «высокомолекулярного» ПАЭК, помимо показателя полидисперсности, является отношение M_z/M_w, которое характеризует наличие разветвленной фракции полимера. Для ПАЭК такого химического строения при синтезе возможно образование разветвленных структур по механизму (15-17) [232, 233], в ходе которого происходит отщепление протона в орто-положении по отношению к фтору в калиевом феноляте 4-фтор-4'-гидроксибензофенона. Далее возможно взаимодействие образующегося карбаниона с калиевым фенолятом 4-фтор-4'-гидроксибензофенона и дальнейшим разветвлением в процессе поликонденсации.



60



Табл. 3.1.1. Характеристики ММР ПАЭК на основе бисфенола А

η _{пр} , дл/г	M _n ·10 ⁻³	M _w · 10 ⁻³	$M_{z} \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0,75	12,84	45,8	80,29	3,56
2,49	14,10	200,0	773,6	14,19

η_{пр} – приведенная вязкость (в хлороформе), M_n – среднечисловая молекулярная масса, M_w – средневесовая молекулярная масса, M_z – z-средняя молекулярная масса, M_w/M_n – показатель полидисперсности.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 3.1.2) разложение ПАЭК как с низкой, так и с высокой молекулярной массой в инертной газовой среде (аргон) проходит одинаково, с началом термической деструкции при ~520°C. В среде воздуха начало термоокислительной деструкции высокомолекулярного образца начинается раньше, что, вероятно, связано с высокой полидисперсностью и наличием разветвленной структуры.

Как описано в литературном обзоре, проведенные ранее исследования трения аморфных ПАЭК на основе бисфенола A с $\eta_{np.}$ = 1,0 дл/г и ниже имеют неудовлетворительные антифрикционные характеристики.

Проведенные в работе фрикционные исследования в серии ПАЭК на основе бисфенола А различных приведенных вязкостей (рис. 3.1.3) позволили

установить, что наиболее низким показателем коэффициента трения среди изученных полимеров обладает ПАЭК с максимальной величиной молекулярной массы (приведенной вязкости, $\eta_{np.}$ = 2,49 дл/г). Также, этот полимер имеет наиболее высокую износостойкость (табл. 3.1.2).



Рис. 3.1.2. Термогравиметрические кривые образцов низко- и





Рис. 3.1.3. Зависимости коэффициента трения от продолжительности трения (фрикционные зависимости) серии ПАЭК на основе бисфенола А различной приведенной вязкости, (P = 10 МПа, v = 0,5 м/с)

η _{пр} , дл/г	Износ, мг	f _{тр.} (средн.)
0,41	1,9	0,55
0,53	1,4	0,55
0,75	1,0	0,65
1,0	1,0	0,7
1,16	0,9	0,55
2,49	0,2	0,4

Табл. 3.1.2. Трибологические показатели ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона

На полученной зависимости изменения трибологических свойств от молекулярной массы ПАЭК можно выделить 3 зоны изменения параметров (рис. 3.1.4):

1. В 1-й зоне (η_{пр.}= 0,41 и 0,53 дл/г) наблюдается относительно низкий коэффициент трения и постепенное снижение износа, что может свидетельствовать о недостаточной величине молекулярной массы и низких физико-механических показателях, способствующих формированию поверхности трения;

2. Во 2-й зоне (η_{пр.}= 0,53 и 1,0 дл/г) продолжается рост износостойкости, что связано с ростом физико-механических показателей, но, в то же время, коэффициент трения повышается. Вероятно, это связано с несимбатным изменением молекулярной и механической составляющей силы трения;

3. В 3-й зоне, где молекулярная масса ПАЭК достигает высоких значений, происходит снижение коэффициента трения и износа, особенно у образца с η_{пр.}= 2,49 дл/г.

Из полученных данных видно, что, несмотря на отрицательные трибологические результаты первых исследований аморфных ПАЭК на основе бисфенола A [55], удалось получить термостойкий антифрикционный материал, который может быть использован в ненаполненном виде и в качестве связующего наполненных систем и покрытий антифрикционного назначения [234, 235].





С целью установления причин повышенной износостойкости «высокомолекулярного» ПАЭК были проведены исследования молекулярномассовых характеристик исходных полимеров различных приведенных вязкостей, прессованных образцов, и их продуктов износа.

На хроматограммах (рис. 3.1.5) видно, что характер изменения ММР в процессе переработки незначителен, характеристики исходного порошка и прессованных образцов практически совпадают (табл. 3.1.3). Низкомолекулярный полимер имеет распределение, в которое вклад вносят линейные макромолекулы полимера и олигомерные макроциклы, что приводит к повышенному показателю полидисперсности.

Табл. 3.1.3. ММР образцов ПАЭК на основе бисфенола А

				де	ппосле	I Pennin
Образец	ηпр, дл/г	M _n	Mw	Mz	M _w /M _n	м /м
		·10 ⁻³	·10 ⁻³	·10 ⁻³		1 V1 Z/1 V1 W
Исходный		12.84	45.8	80.3	3 56	1.65
порошок	0.75.	12,04	ч,,0	00,5	5,50	1,05
Прессованный	0,73;	10.07	16.5	70.4	2.50	1.70
образец	«низкомолекулярныи	12,97	46,5	79,4	3,59	1,70
Пролукты	полимер»					
		11,60	32,8	47,4	2,83	1,44
износа						
Исходный		14.10	200.0	773 6	14.19	3 38
порошок	2 40.	1,10	200,0	115,0	1 1,1 2	5,50
Прессованный	2,49,	10.46	0.1.0		10.05	2.20
образец	«высокомолекулярный	19,46	201,3	661,4	10,35	3,29
	полимер»					
Продукты		11,50	120,6	741,0	10,48	6,14
износа		,		, í	,	

до и после трения

Для продуктов износа низко- и высокомолекулярного ПАЭК характерно смещение максимума хроматограммы в сторону пониженных молекулярных масс, при этом продукты износа низкомолекулярного образца имеют распределение, близкое к распределению исходных порошкообразных и прессованных образцов с закономерным понижением соотношения M_z/M_w. У продуктов износа высокомолекулярного ПАЭК происходит существенное снижение средневесовой молекулярной массы с незначительным изменением показателя M_z, что может свидетельствовать о переходе в продукты износа наиболее высокомолекулярной и разветвленной фракции полимера.

Согласно результатам ГПХ продуктов износа, при трении ПАЭК происходит механодеструкция по статистическому характеру, однако разветвленная фракция «высокомолекулярного» ПАЭК деструктирует в меньшей степени и переходит в продукты износа, что, вероятно, может

служить причиной повышенной износостойкости. Это подтверждается результатами микротвердости, из которых можно сделать вывод, что в результате трения происходит упрочнение поверхности «высокомолекулярного» ПАЭК (рис. 3.1.6). Как следствие, создание прочной поверхностной структуры позволяет достичь высокой износостойкости в случае «высокомолекулярного» ПАЭК.



Рис. 3.1.5. Хроматограммы ПАЭК на основе бисфенола А различных приведенных вязкостей: $\eta_{np.}=0,75$ дл/г (1) и 2,49 дл/г (2): а – исходный порошок, б – прессованный образец, в – продукты износа



Рис. 3.1.6. Микротвердость ПАЭК на основе бисфенола A до и после 30 мин трения

Изменения, происходящие в поверхностном и подповерхностном слое образцов ПАЭК на основе бисфенола А до и после трения, были исследованы методом определения микротвердости. Полученные результаты (рис. 3.1.6) позволяют сделать вывод, что образцы ПАЭК в процессе трения формируют на поверхности положительный градиент физико-механических свойств, что может быть связано с влиянием низкомолекулярной фракции полимера. В процессе трения характер поведения микротвердости «низкомолекулярного» ПАЭК с $\eta_{np.} = 0,75$ дл/г изменяется незначительно, при этом наименьшие значения твердости наблюдаются у поверхностного слоя. После трения микротвердость поверхности снижается, что, вероятно, связано с пониженной твердостью продуктов износа, образующих «третье тело». В случае «высокомолекулярного» ПАЭК с $\eta_{np.} = 2,49$ дл/г в поверхностном слое до глубины ~8 мкм исходной и испытанной поверхности наблюдаются одинаковые показатели микротвердости. В процессе трения этого полимера

характеризуемого низким показателем износа (табл. 3.1.2) и ростом показателя микротвердости.

Для изучения трибохимических процессов, происходящих в тонком поверхностном слое (до 100 Å), были проведены исследования методом РФЭС. Анализ спектров О 1s ПАЭК на основе бисфенола А позволил установить (рис. 3.1.7), что на поверхности присутствуют, в основном, кетонные и простые эфирные группы, что позволило оценить количественное изменение связей при переработке и трении. Оказалось, что независимо от величины молекулярной массы поверхность ПАЭК претерпевает существенные изменения в процессе высокотемпературного прессования. При этом происходит значительное уменьшение концентрации простых эфирных групп и возрастает относительное содержание кетонных. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в низкомолекулярном образце, более стабильным оказывается высокомолекулярный образец.

В процессе трения низкомолекулярного образца ПАЭК происходит существенное изменение химического состава поверхности, в ходе которого на начальном этапе (1 мин) наблюдается значительное изнашивание и слабо изменившаяся подповерхностная структура полимера. Продолжительные испытания того же образца приводят к приработке и к модификации поверхностного слоя полимера.

Для высокомолекулярного образца при трении наблюдается постепенное изменение структуры поверхности, химический состав которой стремится к исходному строению полимера.

Таким образом, методом РФЭС впервые показаны термические изменения, которые претерпевают тончайшие поверхностные слои аморфных ПАЭК при переработке, и характер изменения химического состава поверхности. Основным выводом из исследований ПАЭК на основе бисфенола А является тот факт, что на трибологические параметры существенно влияет молекулярная масса полимера.



Рис. 3.1.7. Спектры О 1s образцов ПАЭК с η_{пр.}= 0,75 дл/г (1) и η_{пр.}= 2,49 дл/г (2); а –исходный порошок, б–прессованный образец, в –поверхность после 1 мин трения, г - поверхность после 30 мин трения.

3.2. Исследование трибологических свойств полисульфонов, расчет энергии межмолекулярного взаимодействия

Представляло интерес выяснить, как влияет на коэффициент трения и износ не только молекулярная масса, но и химическое строение полимеров. Эта сторона исследования базировалась на сравнении трибологических свойств литьевых полисульфонов на основе натриевой соли бисфенола A и 4,4'-дихлордифенилсульфона, и исследованных ранее ПАЭК.

Как и в случае с ПАЭК на основе бисфенола А, для определения технологического режима переработки и установления температуры размягчения, были проведены пластометрические испытания. Замена карбонильной группы ПАЭК на сульфоновую в ПСФ приводит к повышению температуры размягчения на ~20 °C. Деформационные изменения образцов ПСФ в ходе опыта позволяют сделать вывод, что изученные полимеры имеют невысокие молекулярные массы, отражающиеся в низких показателях приведенной вязкости и полидисперсности. Подобные показатели позволяют сравнить трибологические свойства ПСФ и ПАЭК на основе бисфенола А.



Рис. 3.2.1. Пластометрические зависимости ПСФ и низкомолекулярных

ПАЭК на основе бисфенола А

Сравнительные фрикционные испытания показали, что трение полисульфонов характеризуется высоким и нестабильным коэффициентом трения, и низкой износостойкостью (рис. 3.2.2, табл. 3.2.1).



Рис. 3.2.2. Фрикционные зависимости ПСФ и низкомолекулярного ПАЭК на основе бисфенола А (P = 10 МПа, v = 0,5 м/с)

Таблица 3.2.1. 7	рибологические показатели ПСФ
------------------	-------------------------------

ηпр, дл/г	Износ, мг	f _{тр.} (средн.)
0,49	15	1,10
0,50	19,8	0,65
0,56	12,4	0,55

Следующая задача, возникшая в ходе исследования – это выяснить, почему замена электронодонорной карбонильной группы ПАЭК на электроноакцепторную сульфоновую группу ПСФ приводит к резкому ухудшению трибологических свойств. Требовалось также выяснить, как выразить математически связь между химическим строением и трением этих полимеров.

Для установления связи химического строения с трением мы прибегли к молекулярно-механической теории, или двучленному закону трения.

Согласно молекулярно-механической теории трения, сформулированной И.В. Крагельским и применяемой для описания процессов, проходящих при трибовзаимодействии полимерных тел, сила трения является суммой молекулярной и механической составляющих. Молекулярная составляющая силы трения обусловлена химическим взаимодействием между атомами и молекулами, и адгезией контактирующих поверхностей. Механическая составляющая связана с взаимодействием микронеровностей материалов в зоне фрикционного контакта, т.е. с физико-механическими свойствами поверхностного слоя:

$$F_{\rm rp} = F_{\rm MOJ.} + F_{\rm Mex.} \tag{1}$$

Трение полимеров начинается со сдвиговых усилий, интенсивность которых определяется межмолекулярным взаимодействием. В свою очередь, межмолекулярное взаимодействие, для исследуемых полимеров, определяется слабым дисперсионным и сильным диполь-дипольным взаимодействием:

$$E_{\rm MMB} = E_{\rm дисп.} + E_{\rm дип. \ u \ H-cb.}$$
(2)

Была выдвинута гипотеза, что в случае преобладания дисперсионного взаимодействия сопротивление сдвиговым усилиям должно быть слабее, и, следовательно, сила трения будет понижаться.

Т.к. показатель вклада энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия (E_{дисп.}/E_{MMB}) определяющим фактором химического строения, влияющим на трение исследуемых термопластов, мы назвали эту величину «коэффициент антифрикционности» (A_f). Любые изменения, касающиеся химического строения полимера, т.е.A_f, влияют на величину силы трения, при этом, чем больше величинаA_f, тем ниже сопротивление сдвиговым усилиям (F_{тр.}):

$$A_{f} = \frac{E_{\text{дисп.}}}{E_{\text{MMB}}}; \qquad (3)$$

$$A_{f} \sim \frac{1}{F_{rp.}}.$$
(4)

72
Для определения величины «коэффициента антифрикционности» ПАЭК и ПСФ был проведен расчет энергии межмолекулярного взаимодействия. Использованный расчетный метод компьютерного моделирования, предложенный проф. А.А. Аскадским [230, 231], основан на представлениях о физике твердого тела, а калибровка этого полуэмпирического метода осуществляется при помощи характеристик полимерных стандартов, свойства которых хорошо изучены. Данный полуэмпирический метод позволяет с высокой точностью определять различные физические характеристики полимеров, зная лишь структуру повторяющегося звена.

> Таблица 3.2.2. Расчетные данные энергии межмолекулярного взаимодействия для ПАЭК и ПСФ на основе бисфенола А

	Значение для	
Параметр	полимера	
	ПАЭК	ПСФ
Общая энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	421	461
Энергия диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей, кДж/моль	75,8	146
Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	345,2	315
Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей к общей энергии, %	18,2	31,7
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, %	81,8	68,3

Сравнительные трибологические испытания ПСФ и ПАЭК (рис. 3.2.2) на основе бисфенола A с одинаковыми показателями приведенных вязкостей подтверждают предположение о влиянии вклада энергии дисперсионного взаимодействия в общий показатель энергии межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, в трибологические параметры этих полимеров.

Таким образом, благодаря разработанной методике удается математически выразить параметр химического строения термостойких трибостабильных полимеров, характеризующий их трибологические свойства [234, 235].

3.3. Связь химического строения с трибологическими свойствами частично-кристаллических полиэфирэфиркетона и полифениленсульфида

Как было рассмотрено ранее в литературном обзоре, основными термостойкими термопластичными материалами, применяющимися в современных узлах трения, являются композиты на основе частичнокристаллических полиэфирэфиркетона и полифениленсульфида. С целью установления влияния химического строения на трение этих ненаполненных полимеров были исследованы ПЭЭК двух различных молекулярных масс, которые по значению индекса расплава разделены на «литьевой» и «экструзионный», а также «литьевой» ПФС.





На рис. 3.3.1 можно видеть, что частично-кристаллические ПЭЭК и ПФС имеют две области изменения деформации при нагревании. Изменения в интервале температур 90-140 °C связаны с невысокой температурой стеклования исследованных полимеров, что, вероятно, может существенно влиять на трибохимические процессы и износостойкость этих полимеров. Следует отметить, что большие деформации, которые претерпевает материал

при этих температурах, свидетельствуют о невысоких молекулярных массах «литьевых» ПЭЭК и ПФС. Вторая область с быстрым изменением деформации связана с плавлением кристаллической фазы полимеров, которое происходит на 20 °C раньше, чем при термомеханическом анализе. Вероятно, это связано с большими нагрузками при пластометрических испытаниях, имитирующих процесс прессования.

Трибологическое поведение ПЭЭК различной молекулярной массы существенно различается (рис. 3.3.2). «Экструзионный» ПЭЭК с низким индексом расплава, и, следовательно, с более высокой молекулярной массой, трибологические имеет лучшие параметры среди исследованных кристаллических полимеров, что подтверждает общность зависимости антифрикционных свойств от молекулярной массы для трибостабильных термопластов (табл. 3.3.1). Трение «низкомолекулярных» ПЭЭК и ПФС повышенным коэффициентом характеризуется трения с невысокой амплитудой колебаний коэффициента трения.

Табл. 3.3.1.	Трибологические показатели	ПЭЭК и П	[ΦC
--------------	----------------------------	----------	-----

Полимер	P = 1	0 МПа	Р = 15 МПа		
Tiosininop	Износ, мг	f _{тр.} (средн.)	Износ, мг	f _{тр.} (средн.)	
ПЭЭК литьевой	0,5	0,61	0,7	0,6	
ПЭЭК экструзионный	0	0,28	0	0,2	
ПФС	0,2	0,47	0,2	0,4	

Повышение давления при фрикционных испытаниях частичнокристаллических термопластов (рис. 3.3.3) изменяет характер трибологического поведения ПЭЭК и ПФС. В этих условиях увеличивается амплитуда колебаний коэффициента трения у низкомолекулярных полимеров, и уменьшается для высокомолекулярного.



 $(P = 10 \text{ M}\Pi a, v = 0.5 \text{ M/c})$



давлении (
$$P = 15 \text{ M}\Pi a$$
, $v = 0.5 \text{ м/c}$)

С целью установления влияния химического строения на трибологические свойства частично-кристаллических полимеров был применен расчетный метод для определения энергии межмолекулярного 76 взаимодействия и показателя «коэффициента антифрикционности». Можно видеть, что строение ПЭЭК и ПФС характеризуется высоким вкладом энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия (табл. 3.3.2). Это позволяет предположить, что для частичнокристаллических ПЭЭК и ПФС справедлива зависимость трибологических свойств от вклада энергии дисперсионного взаимодействия, который составляет для этих полимеров 91-92 %.

Значение для Параметр полимера ПЭЭК ΠФС Общая энергия межмолекулярного взаимодействия, 258 73,0 кДж/моль Энергия диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей, 23,1 6,54 кДж/моль 235 Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль 66,5 Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия 8,93 8,96 и Н-связей к общей энергии, % Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к 92,7 91,04 общей энергии, (A_f) %

Табл. 3.3.2. Расчетные характеристики ПЭЭК и ПФС

Для установления причин пониженного коэффициента трения ПФС сравнительно с ПЭЭК, была исследована поверхность стального контр-тела методом РФЭС. Анализ спектров S 2p и Fe 2p позволил установить, что ПФС в процессе трения проявляет эффект самосмазывания (рис. 3.3.4, 3.3.5). Эффект самосмазываемости ПФС можно объяснить пониженной энергией связи Ph-S, ее трибодеструкцией и переносом частично деструктированного полимера на металлическую контр-поверхность, где происходит формирование тончайшей пленки.

Дальнейший процесс трения происходит по сформированной пленке переноса, в которой продолжается деструкция связи Ph-S, окисление продуктов износа до сульфатной серы (168,54 эВ) и взаимодействие с железом.

Из всего количества перенесенной серы, содержание которой составляет~7% (табл. 3.3.3), окисленной оказывается ~20 %. Этот процесс

характеризует, в основном, два спектра: спектр серы, где четко выделена полоса 168,54, а также полоса двухвалентного железа (710,01).



Рис. 3.3.4. Спектр S 2р поверхности стального контр-тела



Рис.3.3.5. Спектр Fe 2р поверхности стального контр-тела Табл. 3.3.3. Количественный анализ поверхности контр-тела

после трения ПФС

Элемент	Fe 2p	O 1s	C 1s	S 2p
ат. %	5,71	21,11	65,86	7,31

Термофрикционные испытания при низком контактном давлении (P = 0,074 МПа) образца ПФС приводят к постепенному увеличению коэффициента трения, с ростом амплитуды колебаний при 190-200 °С (рис. 3.3.6). Рост коэффициента трения начинается с 70 °С и продолжается в течение всего опыта, что, вероятно, связано с низкой температурой стеклования и большими деформациями при нагрузке (рис. 3.3.1), протекающими также в ходе термофрикционных испытаний [234].



Рис. 3.3.6. Термофрикционная и пластометрическая зависимости ПФС $(P = 0.074 \text{ M}\Pi a, v = 0.5 \text{ м/c})$



Рис. 3.3.7. Термофрикционная и пластометрическая зависимости низкомолекулярного ПЭЭК (P = 0,074 МПа, v = 0,5 м/с)

Термофрикционные испытания «литьевого» ПЭЭК с пониженной молекулярной массой показывают его относительно стабильный коэффициент трения с относительно невысокой амплитудой колебаний (рис. 3.3.7). Изменения, проходящие в интервале температур 210-240 °C связаны с переходом аморфной фазы к течению, что приводит к кратковременному росту коэффициента трения.

Для «экструзионного» высокомолекулярного ПЭЭК, низкое контактное давление даже при термофрикционных испытаниях приводит к стабилизации коэффициента трения и существенному снижению амплитуды колебаний (рис. 3.3.8). Так же, как для низкомолекулярного ПЭЭК, на термофрикционной зависимости наблюдается увеличение амплитуды колебаний вследствие адгезионных процессов, происходящих в зоне контакта в интервале температур 230-260 °C.



Рис.3.3.8. Термофрикционная и пластометрическая зависимости высокомолекулярного ПЭЭК (P = 0,074 МПа, v = 0,5 м/с)

Для ПЭЭК с пониженной молекулярной массой было проведено исследование изменения кристалличности третьего тела в процессе трения. Из анализа дифрактограмм (рис. 3.3.9, 3.3.10) и данных рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности исходного низкомолекулярного ПЭЭК составляет 31 %. Степень кристалличности продуктов износа, полученных в процессе трения в течение 15 часов, составляет 16 %.



Рис.3.3.9. Дифрактограмма низкомолекулярного ПЭЭК до трения



Рис.3.3.10. Дифрактограмма продуктов износа низкомолекулярного ПЭЭК

Согласно расчетам упорядоченных областей кристаллической фазы ПЭЭК по формуле Дебая-Шеррера для каждого рефлекса этой фазы, размеры областей для исходного полимера составляют 4-7 нм. В процессе трения, несмотря на падение степени кристалличности ~2 раза, размеры упорядоченных областей почти не отличаются от исходного и составляют 5-6 нм.

3.4. Влияние химического строения на трение композитов,

армированных полиоксадиазольными и полиарамидными волокнами

Установление влияния высокой степени кристалличности и высоких молекулярных масс на трение частично-кристаллических полимеров было проведено на примере композиционных материалов, содержащих различные типы органических волокон. Были исследованы фенолоформальдегидные композиты, наполненные полиоксадиазольными И двумя типами полиарамидных волокон двух типов волокон на основе поли-пфенилентерефталамида и поли-м-фениленизофталамида.

Исходя из данных по трению ненаполненной фенолоформальдегидной смолы, ее коэффициент трения в первые 10-30 мин опыта составляет ~0,2-0,25. Это позволило считать, что в этот период феноло-формальдегидное

связующее не должно значительно влиять на трибологические характеристики исследуемых органопластов.

Трибологические испытания при различных условиях нагружения фенолоформальдегидных композитов показали, что лучшими трибологическими свойствами обладают материалы на основе полиоксадиазольных волокон (рис. 3.4.1., табл. 3.4.1.).

> Табл. 3.4.1. Трибологические показатели композитов с различными волокнами

Композит на основе ФФ-смолы			P = 0,0	74 МПа	Р = 15 МПа	
			Износ,	f _{тр.}	Износ,	f _{тр.}
			МΓ	(средн.)	МΓ	(средн.)
	Поциарамилы	«Nomex»	3,3	0,9	3,6	0,4
Волокна	Полниримпды	«Kevlar»	3,1	0,7	1,4	0,36
	Полиоксадиазол	«Арселон»	1,1	0,45	0,4	0,27





Рис. 3.4.1. Фрикционные зависимости композитов на основе фенолоформальдегидного связующего с различными типами волокон:

A – P = 0,074 MIIa, B – P = 15 MIIa; v = 0.5 м/с.

С целью изучения влияния химического строения волокон, было проведено исследование различных факторов, влияющих на трение сложных систем на основе фенолоформальдегидной смолы резольного типа и волокон полигетероариленов.

Лучшие физико-механические параметры, согласно литературным данным, присущи волокнам на основе поли-п-фениленатерефталамида («Kevlar»). Мономеры, применяющиеся в синтезе полимера «Nomex», имеющие заместители в мета-положении, приводят к существенному ухудшению физико-механических показателей, что может быть связано с «разрыхлением» кристаллической структуры волокон (рис. 3.4.2). Физико-механические свойства волокон «Арселон» имеют промежуточное положение между показателями полиарамидов.



Рис. 3.4.2. Расположение макромолекул Kevlar и Nomex в кристалле полимерного волокна [96]

Основным отличием органических волокон является молекулярная масса и кристалличность используемых полимеров. Степень кристалличности исследованных волокон, согласно данным PCA (рис. 3.4.3 а-в), составляет 61 % для волокон «Nomex», 95 % для «Kevlar», и 74 % для «Арселона».





Рис. 3.4.3. Дифрактограмма волокон:

a -«Nomex», 6 -«Kevlar», B -«Арселон»

Исследование термостойкости полимерных структур дает первичное представление о прочности химических связей. Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что трибохимический распад многими чертами близок к низкотемпературной деструкции.

Минимальная температура начала термического распада наблюдается у волокна «Nomex», затем – у «Арселона», а максимально высокая – у волокна «Kevlar» (рис. 3.4.4).



Рис. 3.4.4. Термогравиметрические кривые исследованных термостойких

волокон

Исходя из полученных результатов, для композитов с различными органическими волокнами не наблюдается прямой зависимости между трибологическими и физико-механическими, либо термическими показателями (табл. 3.4.2).

Параметр	Лучшие	Средние	Худшие	
Параметр	показатели	показатели	показатели	
<i>f</i> тр., износ	Арселон	Kevlar	Nomex	
Кристалличность	Kevlar	Арселон	Nomex	
Термостойкость	Kevlar	Арселон	Nomex	
Физико-механические	Vaular	Anoneu	Nomay	
показатели	Keviai	Арселон	inomex	
~	~		~	

Табл. 3.4.2. Сравнение свойств волокон исследованных композитов

С целью изучения трибохимической активности волокон было проведено исследование изменения краевого угла смачивания композитов.

Из-за невозможности непосредственного определения краевого угла смачивания изучаемых полигетероариленовых волокон, т.к. поверхность композитов содержит только фенолоформальдегидный полимер, краевой угол смачивания определяли на органопластах, предварительно подвергнутых абразивным испытаниям. В процессе трибологических испытаний с абразивом в течение короткого времени происходит износ хрупкого неизносостойкого связующего. В результате на поверхность выступают оголенные волокна, чередующиеся со связующим (рис. 3.4.5-3.4.7).



Рис. 3.4.5. Поверхность композита с волокном «Nomex»:

а – до трения; б – после абразивного износа



Рис. 3.4.6. Поверхность композита с волокном «Kevlar»: а – до трения; б – после абразивного износа



Рис. 3.4.7. Поверхность композита с волокном «Арселон»: а – до трения; б – после абразивного износа

Можно видеть, что для полиарамидов характер изменения краевого угла смачивания одинаков - значения исходных краевых углов смачивания для органопластов с «Kevlar» составляют ~55°, с «Nomex» ~52° (рис. 3.4.8, 3.4.9). Наиболее вероятно, что подобное поведение связано с принадлежностью этих полимеров одному классу высокомолекулярных соединений – полиарамидам, что обусловливает одинаковое число полярных связей и изменения химического состава в процессе трения.

Иной характер изменения краевого угла смачивания у композитов с полиоксадиазольными волокнами (рис. 3.4.10). Значение краевого угла исходной поверхности до трения составляло ~55°, как в случае с полиарамидами, что связано с наличием связующего на поверхности органопластов. В процессе абразивного износа поверхность композитов обогащается менее полярными, сравнительно с фенолоформальдегидным полимером, полиоксадиазольными волокнами «Арселона».



Рис. 3.4.8. Изменение краевого угла смачивания композита с волокном



Рис. 3.4.9. Изменение краевого угла смачивания композита с волокном

«Kevlar»



Рис. 3.4.10. Изменение краевого угла смачивания композита с

полиоксадиазольным волокном «Арселон»

Проведенное исследование поведения краевого угла смачивания позволило трения установить, что В процессе органопласты С полиоксадиазольными волокнами претерпевают процессы механодеструкции связующего, наполнителя, образованием как полимерного так и с поверхности, в которой чередуются области частично деструктированного связующего и волокон. Процесс трибодеструкции волокон позволяет показать, трибостабильных, полиоксадиазол относится классу что К a не трибохимически активных полимеров.

Органопласты с волокнами «Kevlar» также имеют сформированную поверхность после трения, однако в этих композитах не происходит значительной деструкции наполнителя, что, вероятно, связано с высокой прочностью волокон. Для этих органопластов формируется поверхность, состоящая из деформированных органических волокон и полимерного связующего.

Для поверхности после трения композитов с волокнами «Nomex», как и для композитов с «Kevlar», наблюдается деформация волокон. Однако у органопластов с «Nomex» не формируется сплошной поверхности трения. Вероятно, низкие физико-механические показатели и протекающие адгезионные процессы из-за наличия водородных связей формируют неравномерную поверхность, что приводит к неустановившемуся характеру трения и значительному износу.

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия показал, что для «Kevlar» энергия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей составляет почти половину общей энергии межмолекулярного взаимодействия (табл. 3.4.3). Следствием этого является значительное повышение физико-механических показателей и степени кристалличности, что приводит к устойчивости волокон в зоне фрикционного контакта.

Химическое строение полимера «Nomex» приводит к «разрыхлению» структуры и менее плотной упаковке макромолекул, что также отражается на кристалличности, поэтому основной энергетический вклад вносит энергия слабого дисперсионного взаимодействия. Наличие водородных связей наряду с преобладанием ван-дер-ваальсова взаимодействия приводит к развитию адгезионных процессов и нестабильности коэффициента трения с повышенным износом.

Важно отметить, что роль водородных связей в структуре полимеров двояка и противоречива. С одной стороны, наличие H-связей приводит к росту межмолекулярного взаимодействия и физико-механических показателей, т.е. снижению механической составляющей силы трения. Однако возрастание молекулярной (адгезионной) составляющей силы трения вследствие «перестройки» водородных связей в процессе трения позволяет отнести полимеры с H-связями к трибохимически активным полимерам, которые не подчиняются закономерностям, установленным для трибостабильных термопластов.

Наличие оксадиазольного цикла в структуре волокон «Арселон» приводит увеличению вклада энергии диполь-дипольного взаимодействия, что, вероятно, влияет на повышение физико-механических параметров.

92

Поскольку в звене макромолекулы полиоксадиазола отсутствуют реакционноактивные связи, и общая энергия межмолекулярного взаимодействия преимущественно включает дисперсионные силы, то трибодеструкционные процессы не сопровождаются физико-химическими процессами, такими как адгезия, т.е. понижена адгезионная составляющая силы трения [236].

> Табл. 3.4.3. Расчетные данные энергии межмолекулярного взаимодействия полиарамидов и полиоксадиазола

Помородичи	Волокно			
Показатель	«Nomex»	«Kevlar»	«Арселон»	
Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	249	308	144	
Энергия диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей, кДж/моль	80	139	53	
Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	169	169	91	
Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей к общей энергии, %	32,1	45,1	36,8	
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, %	67,9	54,9	63,2	
Отношение энергии Н-связей к энергии когезии, %	39	39	0	

3.5. Исследование роли кардовых групп на трение аморфных ПАЭК

В настоящее время в литературе имеются малочисленные исследования трибологических свойств кардовых ПАЭК [59-61], которые были проведены на гомополимере, синтезированном из фенолфталеина и 4,4'дифторбензофенона, известном в зарубежной литературе как РЕК-С. В настоящей работе проведено исследование связи химического строения с трением кардовых гомо- и сополимеров ПАЭК различного химического строения.

Наибольшая трудность в изучении связи химического строения кардовых ПАЭК и их трения обусловлена разнообразием использованных в синтезе бисфенолов, их соотношением, а также, зачастую, невозможностью

получения ряда подобных конденсационных полимеров с одинаковой величиной молекулярной массы.

Исследование трения проводили на кардовых полимерах и сополимерах ПАЭК следующего химического строения (табл. 3.5.1).

Табл. 3.5.1. Химическое строение исследованных кардовых полимеров

и сополимеров ПАЭК (p/q = 0.5/0.5)

Полимер	η _{пр.} , дл/г	Формула
ПАЭК-3	0,54	$ \underbrace{ \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} \right\}_{i}^{CF_{3}} \\ CF_{3} \\$
ПАЭК-4	0,42	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} 0 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ \end{array} \\$
ПАЭК-5	0,68	$ + \underbrace{\left(0 - \underbrace{\left(- \right)}\right)}}}\right\right)}{\left(\right)}}\right)}}{\left(\right)}\right)}{\left(\right)}{\left(\right)}}}}}{{\left(\right)}\right)}}}}}{\right)}}}}}{\right)}}}}}\right)}}}\right)}}}}\right)}}}}}\right)}}}}}\right)}}}}}}$
ПАЭК-7	0,42	$ \begin{array}{c} \left(0 - \left(\begin{array}{c} - \left(\right) \right) \right) \right) \right) \\ 0 \end{array}\right) \right) \\ 0 \end{array}\right) \right) \\ \end{array} \right) \\ \end{array} \right) \\ \end{array} \right) \\ \end{array} \right) $
ПАЭК-8	0,62	$ \underbrace{ \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} - \left\{ \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ - \end{array} - \left\{ \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \end{array} - \left\{ \end{array} - \left\{ \begin{array}{c} 0 \end{array} - \left\{ \end{array}$
ПАЭК-9	0,72	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $

С переработки целью установления температурных режимов предварительно были проведены пластометрические испытания вышеперечисленных ПАЭК.

На рис. 3.5.1 можно видеть, что введение в структуру ранее изученного ПАЭК на основе бисфенола А 50 % мол. фталимидиновых фрагментов позволяет повысить Т_{разм.} на ~30 °С (ПАЭК-5). Замена изопропилиденовой группы мономера бисфенола А в ПАЭК-5 на гексафторпропилиденовую (ПАЭК-3) приводит К незначительному повышению температуры размягчения. Были исследованы также кардовые гомополимеры ПАЭК (ПАЭК-4, ПАЭК-9), и сополимеры, содержащие две различные кардовые группы без наличия фрагментов бисфенола А в цепи, т.е. фталимидиновые, фталевые или фенолфлуореновые группы (ПАЭК-7 и ПАЭК-8). Эти сополимеры имеют показатель температуры размягчения 210-220 °С. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что введение кардовых фрагментов в структуру ПАЭК способствует увеличению жесткости полимерной цепи. Это позволяет разделить исследованные ПАЭК на условно «гибкоцепные» (ПАЭК-3, ПАЭК-5) и «жесткоцепные» (остальные кардовые ПАЭК).

полимеров и сополимеров ПАЭК							
Полимер	η _{пр.} , дл/г	Т разм., °С	Т _с , [°] С (расчетная)	Механический сегмент, ·10 ⁻³ , Да	Жесткость полимерной цепи		
ПАЭК-4	0,42	215	217	401	Гомополимеры		
ПАЭК-9	0,72	225	228	337	томонолимеры		
ПАЭК-3	0,54	188	202	449	«Гибкоцепные»		
ПАЭК-5	0,68	180	192	391	«пискоценные»		
ПАЭК-7	0,42	210	222	464	"Жестконепные»		
ПАЭК-8	0,62	220	221	485			

Табл. 3.5.2. Расчетные данные кинетической жесткости кардовых полимеров и сополимеров ПАЭК

Для исследованных полимеров был проведен расчет температуры стеклования и молекулярной массы, необходимой для достижения высокоэластического состояния, т.е. величины механического сегмента, определяющих жесткость полимерной цепи (табл. 3.5.2). Из расчета видно, что у гомо-ПАЭК достижение высокоэластического состояния наступает при более низком значении молекулярной массы, чем у «гибкоцепных» и 95

«жесткоцепных» со-ПАЭК, поэтому каждая группа полимеров требует отдельного рассмотрения.



Рис. 3.5.1. Пластометрические зависимости исследованных гомо- и

сополимеров ПАЭК

Установление связи между химическим строением и трением кардовых ПАЭК было проведено путем исследования зависимости «антифрикционности» трех выделенных группах ПАЭК В И ИХ трибологическими свойствами. Из табл. 3.5.3 можно видеть, что для всех кардовых ПАЭК вклад энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия составляет более 79 %, т.е. они имеют потенциальную возможность выступать в качестве антифрикционных материалов. Однако трибологические поведение исследованных групп ПАЭК существенно отличается друг от друга.

Табл. 3.5.3. Расчетные данные энергии межмолекулярного

	Гомо-ПАЭК		«Гибкоцепные» со-ПАЭК		«Жесткоцепные» со-ПАЭК	
Показатель	ПАЭК-	ПАЭК-	ПАЭК-	ПАЭК-	ПАЭК-	ПАЭК-
	4	9	3	5	7	8
Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	618	531	530	520	575	605
Энергия диполь- дипольного взаимодействия и Н- связей, кДж/моль	96,5	107	107,5	87	102	94,5
Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	521	423	422	431,5	472	510
Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия и Н- связей к общей энергии, %	15,6	20,2	20,3	16,8	17,8	15,6
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии. А. %	84,4	79,8	79,7	83,2	82,2	84,4

взаимодействия кардовых ПАЭК

Трение кардовых полимеров, представленных в табл. 3.5.1, было исследовано при контактных давлениях 10 и 15 МПа. Несмотря на низкую расчетную жесткость полимерной цепи и высокий вклад энергии кардовые дисперсионного взаимодействия, гомо-ПАЭК имеют неудовлетворительные трибологические свойства (рис. 3.5.2). Можно видеть, что гомополимер на основе фталимидина ПАЭК-4 неработоспособен при высоком давлении (15 МПа), что может быть связано с низкой приведенной вязкостью этого полимера (η_{пр.} = 0,41 дл/г). Трение гомополимера ПАЭК-9 на основе фенолфталеина характеризуется коэффициентом трения, равным 1, с периодом приработки, зависящим от давления при трении.

Полимер	Жесткость полимерной	η _{пр.} ,	Давление,	Износ,
полимер	цепи	дл/г	МПа	МΓ
ע אכעם		0.41	10	1,5
IIAJK-4		0,41	15	19,1
	Гомополимеры	0.72	10	1,1
IIAJK-9		0,72	15	3,9
ПАЭК-3		0,54	10	10
	«Гибкоцепные» со- 5 ПАЭК	0,68	10	0
ПАЭК-5			15	0
			25	0,6
		0.42	10	0,8
ПАЭК-/	«Жесткоцепные» со- ПАЭК	0,42	15	17
ПАЭК-8		0.(2	10	2,2
		0,62	15	11,8

Табл. 3.5.4. Трибологические свойства исследованных кардовых ПАЭК



Рис. 3.5.2. Фрикционные зависимости кардовых гомо-ПАЭК

«Гибкоцепные» сополимеры имеют пониженные, по сравнению с гомополимерами, значения коэффициента трения (рис. 3.5.3). Так, для со-ПАЭК с фрагментами бисфенола А и фталимидина, значение коэффициента трения составляет 0,4, а износ образуется только при давлении 15 МПа. (ПАЭК-5, рис. 3.5.3). Замена бисфенола А на бисфенол АF (ПАЭК-3) приводит к ухудшению трибологических свойств, вследствие чего образец разрушается при давлении 15 МПа. Вероятно, такие изменения связаны с наличием электроотрицательных групп -CF₃, что приводит к понижению дисперсионной составляющей энергии межмолекулярного взаимодействия и снижению физико-механических показателей.





У «жесткоцепного» сополимера ПАЭК-8 коэффициент трения ниже (рис. 3.5.4), чем у «жесткоцепных» гомополимеров, его среднее значение составляет ~0,75. Повышение давления при трении приводит к увеличению амплитуды колебания коэффициента трения. ПАЭК-7, структура которого включает фталидные и фталимидиновые фрагменты, имеет среднее значение коэффициента трения при 10 МПа равное ~0,3. Повышение давления приводит к снижению продолжительности периода работоспособности материала на основе этого полимера, что, вероятно, связано с низкой приведенной вязкостью ПАЭК-7 (0,42 дл/г), что также может обусловливать и низкий показатель коэффициента трения.



Рис. 3.5.4. Фрикционные зависимости «жесткоцепных» кардовых со-ПАЭК

С целью установления причин лучших трибологических свойств «гибкоцепных» ПАЭК по сравнению с «жесткоцепными», были проведены исследования состава поверхности ПАЭК-5 и ПАЭК-8 методом РФЭС, т.к. выбранные полимеры имеют близкие значения приведенной вязкости.

Поскольку в структуре исследованных ПАЭК кардовая фталимидиновая группа включает в своем составе атом азота, наиболее информативными являются фотоэлектронные спектры O 1s и N 1s. С целью изучения динамики трибохимических процессов, были получены спектры O 1s поверхности ПАЭК до трения, после 3 мин трения, после 30 мин трения. Также были исследованы продукты износа ПАЭК-8.

В спектрах О 1s выделены карбонильные группы C=O (531,47 эВ), простые эфирные C-O-C (533,52 эВ), входящие в состав основной цепи, и азотсодержащие группы NCO (532,20 эВ), которые могут относиться как к

кардовой группе полимера, так и остаткам растворителя N,Nдиметилацетамида. Исходя из химического строения, ПАЭК-5 и ПАЭК-8 имеют соотношение групп NCO:C=O:C-O-C= 1:2:4.



Рис. 3.5.5. Фотоэлектронные спектры О 1s поверхности «жесткоцепного» кардового ПАЭК-8; *a* – поверхность до трения, *б* – спустя 3 мин трения, *в* – спустя 30 мин трения, *г* – продукты износа, образовавшиеся за 30 мин трения

исходной поверхности ПАЭК-8, исходя из спектров O 1s. Для простых эфирных карбонильных групп близко соотношение И К однако число групп NCO значительно теоретическому, превосходит теоретическое соотношение. Вероятно, на прессованной поверхности «жесткоцепного» ПАЭК наблюдается избыточное содержание растворителя N,N-диметилацетамида, в котором проводится синтез ПАЭК (рис. 3.5.5a). В

процессе 3 мин трения количество азотсодержащих групп возрастает, что может быть связано с удалением поверхностного слоя и сегрегацией растворителя на вновь образованную поверхность (рис. 3.5.5б). Трение в течение 30 мин при давлении 10 МПа приводит к значительному уменьшению количества групп NCO, что, вероятно, связано с трибодеструкцией кардовой группы (рис. 3.5.5в). В продуктах износа «жесткоцепного» ПАЭК-8 также наблюдается избыток групп NCO, однако из данных спектров нельзя установить, какая часть этих групп относится к деструктированному кардовому фталимидиновому фрагменту, либо – к растворителю. Для ответа на этот вопрос, были проанализированы фотоэлектронные спектры N 1s.

На рис. 3.5.6 для поверхности ПАЭК-8 после 30 мин трения, пик с энергией связи 400,09 эВ соответствует кардовой группе полимера, а слабо выраженный пик с энергией связи 401,12 эВ относится к азоту растворителя, относительная концентрация которого составляет из данных спектров ~8 %. Это позволяет считать, что наиболее вероятным процессом, проходящим в процессе трения, является деструкция кардовой группы ПАЭК, которая начинается с разрушения связи N-Ph во фталимидиновом фрагменте.



Рис. 3.5.6. Фотоэлектронные спектры N 1s поверхности ПАЭК-8 Для «гибкоцепного» ПАЭК-5, содержащего в своей структуре фрагменты бисфенола A и кардовые группы, наблюдается существенный

избыток азотсодержащих групп на поверхности (рис. 3.5.7а). Так же, как для «жесткоцепного» ПАЭК-8, в этом полимере не происходит значительных изменений в химическом составе поверхности по прошествии 3 мин трения (рис. 3.5.7б). Трение ПАЭК-5 в течение 30 мин приводит к уменьшению содержания групп NCO (рис. 3.5.8), однако их количество остается выше теоретического. Некоторое количество N,N-диметилацетамида остается на поверхности этого полимера, несмотря на переработку при 300 °C, в то время как температура кипения растворителя составляет ~165 °C.



Рис. 3.5.7. Фотоэлектронные спектры О 1s поверхности ПАЭК-5; a – до трения, δ – спустя 3 мин трения, e – спустя 30 мин трения

Полученные результаты фрикционных испытаний свидетельствуют о том, что зависимость трибологических свойств от энергии дисперсионного взаимодействия, установленная для ПАЭК на основе бисфенола А, не обладает

«предсказательной силой» в случае кардовых ПАЭК. Для исследованных систем кардовых сополимеров, помимо параметра энергии дисперсионного взаимодействия, следует учитывать кинетическую жесткость полимерной цепи, которую можно оценить по величинам температур стеклования или механического сегмента.

Данные РФЭС анализа позволили установить, что при трении «жесткоцепных» ПАЭК происходит разрушение кардовой группы. Большое количество кардовых групп в цепи приводит к повышенной кинетической жесткости и и высокому коэффициенту трения. Наличие «гибких» фрагментов в цепи сополимеров позволяет достичь лучших трибологических характеристик [237].

3.5.1. Пластометрические и термофрикционные изменения кардовых гомо- и сополимеров ПАЭК

Представляло интерес рассмотреть термофрикционные свойства групп кардовых ПАЭК, которые были выделены ранее.

Термофрикционное поведение исследованных кардовых термопластов характеризуется изменениями, происходящими при температурах, незначительно превышающих их температуры размягчения. Так, для гомополимера ПАЭК-4 фталимидиновыми с кардовыми группами (рис. 3.5.1.1.), происходит существенное снижение коэффициента трения с 1,2 до 0,3 в интервале 190-200 °С. Такое изменение коэффициента трения, вероятно, также связано с низкой приведенной вязкостью полимера ($\eta_{np.} = 0,42$ дл/г), что также доказывает влияние молекулярной массы кардовых ПАЭК на их трибологические свойства.

Для гомополимера ПАЭК-9, содержащего фталидные кардовые группы, коэффициент трения с повышением температуры изменяется незначительно и составляет ~0,6. Снижение коэффициента трения у этого полимера начинается при температуре, равной 240 °C, что на 15 °C выше его температуры размягчения.

Сравнение полученных зависимостей для «жесткоцепных» гомополимеров ПАЭК-7 (рис. 3.5.1.3) и ПАЭК-8 (3.5.1.4) позволяет сделать вывод, что термофрикционное поведение этих полимеров зависит, в основном, от величины молекулярной массы. Трение «жесткоцепных» сополимеров ПАЭК характеризуется снижением коэффициента трения при температурах 200-220 °C.

Коэффициент трения «жесткоцепного» ПАЭК-7 имеет наиболее высокое значение и нестабильность при температурах, не превышающих 70 °C. В интервале температур 80-200 °C этот сополимер имеет коэффициент трения, равный 0,5. В интервале температур 200-250 °C наблюдается постепенный рост коэффициента трения с последующим заеданием узла трения при T > 250 °C.

Термофрикционное поведение ПАЭК-8 характеризуется высоким и нестабильным значением коэффициента трения до T = 180 °C. Повышение температуры свыше $T_{\text{разм.}}$ приводит к снижению коэффициента трения до 0,2, дальнейшее повышение температуры сопровождается усилением адгезионных процессов в зоне контакта и возрастанием коэффициента трения.



Рис. 3.5.1.1. Пластометрическая и термофрикционная зависимость гомополимера ПАЭК-4 ($\eta_{пр.} = 0,41$ дл/г)

105



Рис. 3.5.1.2. Пластометрическая и термофрикционная зависимость

гомополимера ПАЭК-9 (_{пр.} = 0,72 дл/г)



«жесткоцепного» ПАЭК-7 ($\eta_{np.} = 0,42$ дл/г)



Рис. 3.5.1.4. Пластометрическая и термофрикционная зависимость



Рис. 3.5.1.5. Пластометрическая и термофрикционная зависимость «гибкоцепного» ПАЭК-3 (η_{пр.} = 0,54 дл/г)

Термофрикционное воздействие в случае «гибкоцепного» ПАЭК-3 (рис.3.5.1.5) незначительно влияет на его трибологическое поведение до Т_{разм}.

Коэффициент трения сохраняет свое высокое значение до T = 120 °C, после наблюдается снижение коэффициента трения. При температуре свыше 160 °C происходит увеличение амплитуды колебания коэффициента трения, что, вероятно, связано с минимальными деформациями и развитием адгезионных процессов, проходящими в зоне контакта из-за наличия электроноакцепторных групп –CF₃ в структуре этого полимера.



Рис. 3.5.1.6. Пластометрическая и термофрикционная зависимость «гибкоцепного» ПАЭК-5 (η_{пр.} = 0,68 дл/г)

Несмотря на пониженный коэффициент трения по сравнению с другими кардовыми сополимерами ПАЭК и высокую износостойкость при фрикционных испытаниях, на трибологических свойствах ПАЭК-5 (3.5.1.6) температура сказывается отрицательно при температурах выше Т_{разм}. При этом происходит рост амплитуды коэффициента трения, что связано с адгезионными процессами, обусловленными размягчением полимера при этих температурах. Также, среднее значение коэффициента трения, равное ~0,6 является постоянным до T = 180 °C

3.6. Влияние малых количеств кардовых групп на трибологические показатели сополимеров ПАЭК

Полученные результаты влияния химического строения сополимеров ПАЭК на их трение, включающих «жесткие» и «гибкие» фрагменты в цепи, 108
позволили продолжить исследование на сополимерах, содержащих малые количества кардовых фталимидиновых групп. Были исследованы сополимеры ПАЭК на основе бисфенола А, содержащие 10, 15 и 25 мол. % кардовых групп. Синтезированные сополимеры имели близкие показатели приведенной вязкости, что позволило минимизировать фактор влияния молекулярной массы при исследовании.

Результаты расчета энергии межмолекулярного взаимодействия серии синтезированных сополимеров ПАЭК показывают, что с увеличением количества кардовых групп показатель «коэффициента антифрикционности» также увеличивается (табл. 3.6.1). Однако, как было показано в предыдущей главе, увеличение количества кардовых групп приводит к повышению кинетической жесткости полимерной цепи и ухудшению трибологических показателей. Предполагалось, что последовательно возрастающее количество кардовых групп от 10 до 25 % мол. в цепи позволит установить их оптимальное содержание для достижения лучших трибологических свойств со-ПАЭК.

Табл. 3.6.1. Данные приведенной вязкости и энергии межмолекулярного взаимодействия для гомо- и со-ПАЭК.

$\left \begin{array}{c} \left(0 - \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ -C \\ -$					
	Содер	жание	кардовн	ых груп	п (q) в
Показатель		со-П	АЭК, м	ол. %	
		10	15	25	100*
η _{пр} ,, дл/г	0,75	0,70	0,76	0,70	0,42
Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	345	362,6	371,4	389	521
Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	421	440,7	450,6	470,3	618
Вклад Е _{дисп.} в Е _{ММВ} , А _f , %	81,95	82,28	82,43	82,72	84,30

* - данные для гомополимеров ПАЭК-11 и ПАЭК-4.

Деформационное поведение исследованных со-ПАЭК с различным содержанием кардовых групп несколько отличается от исследованных ранее кардовых «жесткоцепных» сополимеров. На рис. 3.6.1 можно видеть, что с увеличением количества фталимидиновых групп от 0 до 25 % мол. происходит незначительное повышение температуры размягчения с ~141 °C до ~150 °C, так и уменьшение максимальной деформации, достигаемой при течении сополимеров в интервале температур 220-270 °C.



Рис. 3.6.1. Деформационные изменения со-ПАЭК, содержащих малые количества кардовых групп

При исследовании трибологических свойств со-ПАЭК наблюдается тенденция роста среднего значения коэффициента трения с ~0,28 до 0,85 (рис. 3.6.2, 3.6.3). Несмотря на низкий коэффициент трения ($f_{\rm тр.} = 0,28$), со-ПАЭК-10 имеет высокую амплитуду колебаний, в то время как со-ПАЭК-15 имеет самую низкую амплитуду колебания коэффициента трения среди исследованных сополимеров. Износ исследованных кардовых сополимеров 3-5 раз ниже, чем у некардового ПАЭК-11. (табл. 3.6.2).

Образец	Количество кардовых групп, мол. %	η _{пр.} , дл/г	$f_{{ m тр.}}$, средн.	Износ, мг
ПАЭК-11	0	0,63	0,62	10,0
Со-ПАЭК-10	10	0,70	0,28	2,0
Со-ПАЭК-15	15	0,76	0,50	2,7
Со-ПАЭК-25	25	0,70	0,75	2,9

Табл. 3.6.2. Трение и износ сополимеров ПАЭК с различным содержанием кардовых групп от 10 до 25%



Рис. 3.6.2. Фрикционные зависимости со-ПАЭК с низким содержанием кардовых групп



Рис. 3.6.3. Изменение трибологических параметров с увеличением количества кардовых групп в цепи со-ПАЭК

С целью исследования причин нестабильности коэффициента трения изучаемых со-ПАЭК было проведено исследование температур стеклования и определение краевого угла смачивания поверхности сополимеров.

Исходя из данных ДСК и термомеханических исследований (рис. 3.6.4, 3.6.5, табл. 3.6.3) можно видеть, что температура стеклования повышается с увеличением числа кардовых групп, однако для сополимера со-ПАЭК-10 наблюдается широкий интервал T_c при исследовании термодеформационного поведения.



Рис. 3.6.4. Экспериментальные зависимости ДСК прессованных со-

ПАЭК, имеющих различное количество кардовых групп

Образец	Количество	η _{пр.} ,	Интервалы температур стеклования, °С		
струпп, мол. %	ДСК	Термомеханика			
ПАЭК-11	0	0,50	146-151	143-152	
со-ПАЭК-10	10	0,70	166-172	146-164	
со-ПАЭК-15	15	0,76	164-170	163-171	
со-ПАЭК-25	25	0,70	174-182	-	

Табл. 3.6.3.	Интервалы	температуры	стеклования	кардовых	со-ПАЭК
1			••••••••		

со-ПАЭК-50	50	0,50	187-197	-
со-ПАЭК-75	75	0,52	218-223	-
ПАЭК-4	100	0,42	244-252	-



Рис. 3.6.5. Термомеханические зависимости со-ПАЭК-10 и со-ПАЭК-15 до и после прессования

При исследовании гидрофильности поверхности сополимеров как до (рис. 3.6.6а), так и после процесса трения (рис. 3.6.6б) не наблюдается аномального изменения значений краевого угла смачивания. Можно видеть, что увеличение количества кардовых групп в со-ПАЭК приводит к увеличению гидрофильности поверхности, при этом за время испытания зависимость краевого угла смачивания для всех со-ПАЭК имеет одинаковый вид.

После трения у исследованных сополимеров наблюдается незначительное снижение краевого угла смачивания, в основном у сополимера с наибольшим количеством кардовых групп. Это связано, вероятно, с проходящими трибоокислительными процессами в зоне контакта. Термические процессы, происходящие с изучаемыми со-ПАЭК в процессе переработки, и, вероятно, при трении, отражаются также на значении краевого угла смачивания сополимеров с малыми количествами кардовых групп.



Рис. 3.6.6. Изменение краевого угла смачивания поверхности сополимеров ПАЭК с малыми количествами кардовых групп до (а) и после

трения (б)

Исследование микротвердости поверхности со-ПАЭК при малых нагрузках показало, что увеличение количества фталимидиновых групп приводит к росту микротвердости, т.е. индентор прибора проникает на меньшую глубину (рис. 3.6.7). Процесс трения приводит к снижению микротвердости до приблизительно одинаковых значений (H ≈ 11-14 кгс/см²) вследствие проходящих процессов трибодеструкции, способствующих уменьшению молекулярной массы поверхностного слоя сополимеров. Со-ПАЭК-10 обладает резко возросшей микротвердостью относительно некардового ПАЭК при минимальном количестве кардовых групп среди исследованных сополимеров [238].



Рис. 3.6.7. Изменение микротвердости поверхности в зависимости от числа кардовых групп в цепи со-ПАЭК

Влияние продолжительности трения на характер трибохимических процессов было исследовано методом РФЭС на примере образца ПАЭК-25 по зависимости изменения количества азота фталимидинового фрагмента. Можно видеть, что в исходном полимере и после 3 минут трения количество азота превосходит теоретическое значение (табл. 3.6.4). Вероятно, это обусловлено локальной сегрегацией фрагментов анилида фенолфталеина – повышением их концентрации в приповерхностной области.

Значительные изменения в образце происходят при трении в течение 30 мин. Концентрация азота на испытанной поверхности образца понижается с 0,77 до 0,65%, что ниже теоретической величины, равной 0,73%. В этом процессе кардовые фрагменты, вероятно, первыми воспринимают и перераспределяют нагрузку, тем самым облегчая условия трения образца. В этом случае, кардовые группы подвергаются интенсивной трибодеструкции, что отражается на результатах проведенного эксперимента.

Образец	С 1ѕ, % ат.	О 1s, % ат.	N 1s, % ат.
Теория	89,78	9,49	0,73
До трения	91,89	7,36	0,75
3 мин трения	92,12	7,11	0,77
30 мин трения	92,31	7,04	0,65

Табл. 3.6.4. Изменение состава поверхности в процессе трения со-ПАЭК-25

В табл. 3.6.5 приведены результаты исследования методом РФЭС продуктов износа со-ПАЭК-10, со-ПАЭК-15 и со-ПАЭК-25. При содержании в основной цепи со-ПАЭК кардовых фрагментов в количестве 15 и 25 мол. % уменьшение В продуктах износа происходит количества кардовых фрагментов. В образце со-ПАЭК-10 подобный процесс не наблюдается, что может быть связано с наименьшим содержанием кардовых групп в основной цепи сополимера. Вероятно, меньшее содержание кардовых групп улучшает сегрегации к поверхности, условия ИХ приводит к что снижению коэффициента трения.

	Образец	С 1ѕ, % ат.	О 1s, % ат.	N 1s, % ат.
ПАЭК 10	Теория	90,09	9,60	0,31
IIAJK-10	Продукты износа	92,85	6,83	0,32
ПАЭК-15	Теория	89,58	9,96	0,46
	Продукты износа	92,11	7,48	0,41
	Теория	89,78	9,49	0,73
11A3K-23	Продукты износа	92,36	7,00	0,64

Табл. 3.6.5. Количественный состав продуктов износа (30 мин трения)

Выводы

- Впервые показана закономерность связи трибологических показателей различных гетероцепных термостойких термопластов с их химическим строением.
- 2. Основными факторами, влияющими антифрикционные свойства на исследованных термопластов, являются молекулярная масса полимера и повышение химическое строение мономерного звена. Показано, ЧТО молекулярной массы способно улучшить трение аморфных и частичнокристаллических полимеров.
- 3. Фактор химического строения представлен «коэффициентом антифрикционности», который рассчитывается как вклад энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия и зависит только от химического строения мономерного звена.
- 4. Повышение значения «коэффициента антифрикционности» способствует улучшению трибологических характеристик гетероцепных термопластов. Это позволяет предварительно, зная только химическое строение мономерного звена, оценить уровень антифрикционных свойств полимеров, что создает возможность для разработки новых полимерных структур.
- 5. В каждой группе исследованных полимеров, помимо основных факторов, влияющих на трибологические показатели, требуется учитывать специфические свойства, например, степень кристалличности или эффект самосмазывания для частично-кристаллических полимеров. В случае кардовых полимеров требуется учитывать влияние кинетической жесткости цепи, которая может быть оценена величинами температуры стеклования или механического сегмента.
- 6. Получены высокоизносостойкие антифрикционные материалы на основе аморфных ПАЭК, работоспособные при высоких давлениях - от 10 до 20 МПа. Наилучшие трибологические показатели среди этих полимеров достигнуты в случае кардовых сополимеров ПАЭК.

Литература

1. Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Свидченко Е.А. Конструкционные термопласты как основа самосмазывающихся полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения // Вопросы материаловедения. – 2009. – Т. 57. – № 1. – С. 116-126.

2. Юдин В.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Лишевич И.В., Попова Е.Н. Сравнительные исследования вязкоупругих и трибологических характеристик углепластиков на основе теплостойких полимерных связующих // Вопросы материаловедения. – 2009. – Т. 57. – С. 132-139.

 Лишевич И.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Скобелева Е.Л. Новый теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида // Вопросы материаловедения. – 2009. – Т. 57. – №1. – С. 111-115.

4. Савелов А.С., Маланюк А.И., Николаев Г.И., Бахарева В.Е., Садиков О.Л., Алыхов А.С. Организация производства подшипников скольжения на основе антифрикционных углепластиков нового поколения // Вопросы материаловедения. – 2012. – Т. 72. – №4. – С. 106-114.

 Зиновьев Е.В., Левин А.Л., Бородулин М.М., Чичинадзе А.В. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник. М.: Машиностроение, 1980. – 208 с.

 Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. – 2009. – Т. 53. – №4. – С. 87-96.

7. Сытар В.И., Кабат О.С. Теплостойкие материалы триботехнического назначения на основе ароматического полиамида и дисперсных кремнеземов // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №4. – С. 168-171.

 Крыжановский В.К. Износостойкие реактопласты. Л.: Химия, 1984. – 120 с.

 Yi G., Yan F. Mechanical and tribological properties of phenolic resin-based friction composites filled with several inorganic fillers // Wear. - 2007. -V. 262. - P. 121-129.

10.Myshkin N.K., Pesetskii S.S., Grigoriev A.Ya. Polymer Tribology: Current State and Applications // Tribology in Industry. – 2015. – V. 37. – № 3. – P. 284-290.

11.Brostow W., Kovačević V., Vrsaljko D., Whitworth J. Tribology of polymers and polymer-based composites // Journal of Materials Education. – 2010. – V.
32. – № 5-6. – P. 273-290.

12.Краснов А.П., Адериха В.Н., Афоничева О.В. О систематизации нанонаполнителей полимерных композитов // Трение и износ. – 2010. – Т. 31. – № 1. – С. 93-108.

13.Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. – 736 с.

14.Abdelbary A. Polymer tribology. Wear of Polymers and Composites. – 2014.– P. 243.

15.Краснов А.П., Мить В.А., Афоничева О.В., Трибохимически активные и трибостабильные полимеры и полимерные системы // Трение и износ. – 2002. – Т. 23. – № 4. – С. 397-410.

16.Sedlacek R., Rosenkrancova J. The Wear Resistance Testing of Biomaterials Used for Implants // Key Engineering Materials. – 2003. – V. 254-256. – P. 703-706.

17. Wang H., Zhao J., Zhu Y., Meng Y., Zhu Y. The fabrication, nano/microstructure, heat- and wear-resistance of the superhydrophobic PPS/PTFE composite coatings // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 402. – P. 253-258. 18.Yamamoto Y., Takashima T. Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts // Wear. – 2002. – V. 253. – № 7-8. – P. 820-826.

19.Zhang Z., Breidt C., Chang L., Friedrich K. Wear of PEEK composites related to their mechanical performances // Tribology International. $-2004. - V. 37. - N_{\odot} 3. - P. 271-277.$

20.Sumer M., Unal H., Mimaroglu A. Evaluation of tribological behaviour of PEEK and glass fibre reinforced PEEK composite under dry sliding and water lubricated conditions // Wear. – 2008. – V. 265. – № 7-8. – P. 1061-1065.

21.Sheng S.-R., Ge W.-W., Huang Z.-Z., Liu X.-L., Song, C.-S. Synthesis and characterization of novel soluble cardo poly(arylene ether ketone)s containing xanthene structures // Journal of Applied Polymer Science. $-2009. - V. 114. - N_{\rm P} 1. - P. 570-576.$

22.Butuc E., Rusa M., Cozan V., Stoleriu A., Imionescu B.C. Synthesis and Properties of New Homo and Copolyether Sulfones Containing Cycloaliphatic Cardo Groups // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 1998. – V. 35. – $N_{\rm P}$ 1. – P. 175-182.

23.Zhang Q., Zhang S., Li S. Synthesis and characterization of novel cardo poly(aryl ether sulfone) bearing zwitterionic side groups for proton exchange membranes // International Journal of Hydrogen Energy. $-2011. - V. 36. - N_{\odot} 9. - P. 5512-5520.$

24.Chen G., Zhang X., Zhang S., Chen T., Wu, Y. Synthesis, properties, and gas permeation performance of cardo poly(arylene ether sulfone)s containing phthalimide side groups // Journal of Applied Polymer Science. -2007. - V. 106.- $N_{2} 4. - P. 2808-2816.$

25.Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. – 440 с.

26.Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. – 696 с. 27.Rose J.B. Poly(arylene sulphones) and poly(arylene ketones) // Chemistry and Industry. – 1968. – № 15. – P. 461-469.

28.Shaposhnikova V.V., Donetskii K.I., Gorshkov G.V., Salazkin S.N. New approaches to synthesis of amorphous and crystalline cardo polyaryleneetherketones // Polymer Preprints. – 1997. – V. 38. – № 2. – P. 253-254.

29.Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. Ароматические простые полиэфиры (полиариленэфирсульфоны и полиариленэфиркетоны), содержащие боковые карбоксильные группы // Доклады Академии наук. – 1996. – Т. 350. – № 2. – С. 213-215.

30.Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. Закономерности синтеза и свойства кардовых полиариленэфиркетонов // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1999. – Т. 41. – № 2. – С. 217-225.

31.Percec V., Nava H. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. 1. Poly(1,1'-dinaphthyl ether phenyl sulfone)s and poly(1,1'-dinaphthyl ether phenyl ketone)s. // Journal of Polymer Science Part A. – 1988. – V. 26. – N_{2} 3. – P. 783-805.

32.Percec V., Wang J.H., Okita S. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. 5. Synthesis and polymerization of 1,3-bis[4-(1-naphthoxy)benzoyl]benzene, 1,4-bis[4-(1-naphthoxy)benzoyl]benzene, bis[4-(1-naphthoxy)phenyl]methane, 1,3-bis[4-(1-naphthoxy)phenyl-methyl]-benzene, and 1,4-bis[4-(1-naphthoxy)phenylmethyl]benzene // Journal of Polymer Science Part A. – 1991. – V. 29. – $N_{\rm P}$ 12. – P. 1789-1800.

33.Percec V., Wang J.H. Synthesis of aromatic polyethers by cation-radical polymerization // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – 1992.
– V. 54-55. – № 1. – P. 337-356.

34.Bochmann M., Kelly K., Lu J. Synthesis of aromatic polymers via palladium catalyzed cross-coupling reactions with magnesium, zinc, and tin reagents – a comparison // Journal of Polymer Science Part A. – 1992. – V. 30. – N_{2} 12. – P. 2511-2519.

35.Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Петровский П.В., Комарова Л.И., Генина М.М., Ткаченко А.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В. Влияние изомерии дифторбензофенона на синтез и свойства полиариленэфиркетонов // Известия академии наук, серия химическая. – 2001. – №7. – С. 1152-1156.

36.Cella J.A., Talley J.J., Fukuyama J. The preparation of novel cyclic oligomers. // Polymer Preprints - American Chemical Society. – 1989. – V. 30. – № 2. – P. 581-582.

37.Chan K.P., Wang Y.-F., Hay A.S. Synthesis of novel cyclic (aryl ether ketone)s. // Polymer Preprints - American Chemical Society. -1995. - V. 36. $N_{2} 2. - P. 132-133.$

38.Xie D., Ji Q., Gibson H.W. Synthesis and ring-opening polymerization of single-sized aromatic macrocycles for poly(arylene ether)s // Macromolecules. – 1997. – V. 30. – № 17. – P. 4814-4827.

39.Wang Y.-F., Chan K.P., Hay A.S. Novel aromatic macrocyclic oligomers: intermediates for the preparation of high-performance polymers // Reactive and Functional Polymers. $-1996. - V. 30. - N \ge 1-3. - P. 205-227.$

40.Wang Y.-F., Paventy M., Hay A.S. Novel macrocyclic aryl ether oligomers containing a diphenylacetylene moiety: synthesis, characterization and ring opening polymerization // Polymer. – 1997. – V. 38. – N_{2} 2. – P. 469-482.

41.Wang J., Chen C., Xun X., Wang S., Wu Z. Synthesis, isolation, characterization, and properties of small-size aromatic macrocycles for poly(arylene ether ketone)s // Journal of Polymer Science, Part A. – 1999. – V. $37. - N_{\odot} 13. - P. 1957-1967.$

42.Jiang H., Chen T., Bo S., Xu J. Novel macrocyclic precursors of phenolphthalein poly(arylene ether ketone) and poly(arylene ether sulfone): synthesis and polymerization // Macromolecules. – 1997. – V. 30. – N_{23} – P. 7345-7347.

43.Jiang H., Chen T., Bo S., Xu J. Synthesis and polymerization of some macrocyclic (arylene ether sulfone) containing cardo groups and macrocyclic (arylene ether ketone sulfone) oligomers // Polymer. – 1998. – V. 39. – № 24. – P. 6079-6083.

44.Blagodatskikh I., Sakunts A., V. Shaposhnikova V., Salazkin S., Ronova I., Macrocyclic oligomers of an aromatic polyetherketone based on bisphenol A and difluorobenzophenone // e-Polymers. $-2005. - N_{2}58. - P. 1-8.$

45.Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. Кардовые ароматические простые эфиры // Доклады Академии Наук СССР. – 1973. – Т. 208. – № 2. – С. 360-361.

46.Виноградова С.В., Коршак В.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. Ароматические простые полиэфиры кардового типа // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1972. – Т. 14. – № 12. – С. 2545-2552.

47.Synthesis of new type polyether ether ketone with phthalein lateral group. CN 85108751B; 1987.

48.Wei J., Ju T., Huang W., Song J., Yan N., Wang F., Zhu L. (2019). High dielectric constant dipolar glass polymer based on sulfonylated poly(ether ether ketone) // Polymer. -2019. - P. 1-7.

49.Mercer F.W., Fone M.M., Reddy V.N. Goodwin A.A. Synthesis and characterization of fluorinated polyetherketones prepared from decafluorobenzophenone // Polymer, 1997. – V. $38. - N_{\odot} 8. - P. 1989-1995.$

50.Wang Z.Y., Hay A.S. Synthesis of poly(arylene ether)s based on 9,9-bis(3,5diphenyl-4-hydroxyphenyl)fluorine // Journal of Polymer Science Part A. – 1991. – V. 29. – № 7. – P. 1045-1052. 51.Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н. О гетероцепных полиэфирах. XXXIII. Полиарилаты на основе фенолфталеина // Высокомолекулярные соединения. – 1962. – Т. 4. – С. 339-344.

52.Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. Кристаллизующиеся кардовые полиарилэфиркетоны // Доклады Академии наук. – 1996. – Т. 348. – № 1. – С. 66-68.

53.Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шапошникова В.В., Генин Я.В., Генина М.М. Синтез кристаллизующихся кардовых ароматических поликетонов // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1997. – Т. 39. – № 9. – С. 1431-1437.

54.Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М. Синтез и свойства аморфных кардовых сополиариленэфиркетонов // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 6. – С. 925-932.

55.Краснов А.П., Таратута И.К., Гуреева Г.И., Шевцов В.К., Цыряпкин В.А., Антонова Т.В., Афоничева О.В., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Сергеев В.А. О природе самосмазываемости полиариленэфиркетона // Трение и износ. – 1994. – Т. 15. – №3. – С. 429-434.

56.Краснов А.П., Лиознов Б.С., Гуреева Г.И., Благодатских И.В., Павлова С.-С.А., Сергеев В.А., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Влияние термического и трибологического воздействий на молекулярно-массовые характеристики полиариленэфиркетона // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1996. – Т. 38. – № 12. – С. 1956-1960.

57.Ben-Haida A., Colguhoun H.M., Hodge P., Williams D.J. Synthesis of a catechol-based poly(ether ether ketone) («o-PEEK») by classical step-growth polymerization and by entropically driven ring-opening polymerization of

macrocyclic oligomers // Macromolecules. – 2006. – V. 36. – № 19. – P. 6467-6472

58.Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Бычков К.А., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. Влияние молекулярной массы на некоторые свойства полиариленэфиркетона, полученного реакцией нуклеофильного замещения // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 713-719.

59.Han Y., Li B., Yang Y. Relationship between viscoelastic transition and yield behavior of phenolphthalein poly(ether ketone) // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – V. 62. – № 10. – P. 1739-1743.

60.Tian N., Li T., Liu X., Liu W. Effect of Radiation on the friction-wear properties of polyetherketone with cardo group // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – V. 82. – P. 962-967.

61.Tian N., Yan F., Liu W. Effect of the temperature on the friction-wear properties of poly(ether ketone) with a cardo group // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – V. 93. – P. 696-699.

62.Рейтбурд Л.И., Семенкова А.Э., Григорьянц И.К., Бычкова В.А., Хромова Л.Ю., Тихонова М.А., Малышева Е.В. Свойства полисульфона А // Пластические массы. – 1977. – № 11. – С. 17-18.

63.Хасбулатова З.С. Ароматические полисульфоны // Пластические массы.
- 2008. – № 4. – С. 20-23.

64.Locatelli F., Di Filippo S., Manzoni C. Efficiency in hemodialysis with polyethersulfone membrane (DIAPES) // Contributions to nephrology. $-2003. - N_{\text{O}} 138. - P. 55-58.$

65.Moce-Llivina L., Jofre J., Muniesa M. Comparison of polyvinylidene fluoride and polyether sulfone membranes in filtering viral suspensions // Journal of Virological Methods. $-2003. - V. 109. - N \ge 1. - P. 99-101.$ 66.Michaljaničová I., Slepička P., Rimpelová S., Slepičková Kasálková N., Švorčík V. Regular pattern formation on surface of aromatic polymers and its cytocompatibility // Applied Surface Science. – 2016 – V. 370. – P. 131-141.

67. Ponnaiyan P., Nammalvar G. Effect of additives on graphene oxide incorporated polysulfone (PSF) membrane // Polymer Bulletin. -2018. - P. 1-13 68. Mondal S., Kumar Majumder S. Fabrication of the polysulfone-based composite ultrafiltration membranes for the adsorptive removal of heavy metal ions from their contaminated aqueous solutions // Chemical Engineering Journal. -2020. - P. 1-18.

69.Latour R. A., Black J., Miller B. Fracture mechanisms of the fiber/matrix interfacial bond in fiber-reinforced polymer composites // Surface and Interface Analysis. – 1991. – V.17. – № 7. – P. 477-484.

70.Chukov D., Nematulloev S., Stepashkin A., Maksimkin A., Zherebtsov D., Tcherdyntsev V. Novel carbon fibers reinforced composites based on polysulfone matrix // MATEC Web of Conferences – 2018. – V. 242. –, $N_{\rm P}$ 01004. – P. 1-4.

71.Cemil D., Mehmet Atilla T., Yusuf Y. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones // Polymer International. – 2013. – P. 1-17.

72.Verborgt J., Marvel C.S. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. $-1973. - V. 11. - N_{2} 1. - P. 261-273.$

73.Zolotukhin M.G., Rueda D.R., Cagiao M.E., Balta Galleja F.J., BruixM., Sedova E.A., Gileva N.G. Aromatic polymers obtained by precipitation // Polymer. – 1997. – V. 38. – № 6. – P. 1471-1474.

74.Ehlers G.F., Buchenauer R.L. Poly(arylenesulfones) prepared by Friedel-Crafts reactions // Journal of Polymer Science. – 1967. – V. 5. – № 1. – P. 1802-1804.

75.Deberdeev T.R., Akhmetshina A.I., Karimova L.K., Ignat'eva E.K., Galikhmanov N.R., Grishin S.V., Berlin A.A., Deberdeev R.Y. Aromatic

Polysulfones: Strategies of Synthesis, Properties, and Application // Polymer Science, Series D. – 2020. – V. 13. – № 3. – P. 320-328.

76.Dines K., Kruger M., Mussig S., Erbes J., Stammer A., Veber M., Vassmer K.-K., Lange G. Polysulphones and polyethersulphones with low yellowness index and synthesis method thereof, RU 2440381 C2, 2012.

77.Gao N., Zhang S. Phenolphthalein-based cardo poly(arylene ether sulfone): Preparation and application to separation membranes // Journal of Applied Polymer Science. $-2012. - V. 128. - N \ge 1. - P. 1-12.$

78.Zheng G., Dong L., Cai Z., Feng Z. Synthesis of segmented copolymers with polysulfones containing bisphenol A or phenolphthalein units as hard segment // Polymer communications. -1985. - N 2. - P. 176-179.

79.Duan Y., Cong P., Liu X., Li T. Comparative Study of Tribological Properties of Polyphenylene Sulfide (PPS), Polyethersulfone (PES), and Polysulfone (PSU) // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2009. – V. 48. – № 2. – P. 269-281.

80.Duan Y., Cong P., Liu X., Li T. Friction and Wear of Polyphenylene Sulfide (PPS), Polyethersulfone (PES) and Polysulfone (PSU) Under Different Cooling Conditions // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2009. – V. 48. – P. 604-616.

81.Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Rana D., Matsuura T., Tabe-Mohammadi A. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater // Separation and Purification Technology. -2010. - V.73. - N 2. - P.92-99.

82.Hwang J.W., ChoK., Yoon, T.H., Park C.E. Effects of molecular weight of polysulfone on phase separation behavior for cyanate ester/polysulfone blends // Journal of Applied Polymer Science. $-2000. - V. 77. - N_{2} 4. - P. 921-927.$

83.Kalacska G. An engineering approach to dry friction behaviour of numerous engineering plastics with respect to the mechanical properties // Express Polymer Letters. -2013. - V. 7. - N 2. - P. 199-210.

84.Gao N., Zhang S. Phenolphthalein-based cardo poly(arylene ether sulfone): Preparation and application to separation membranes // Journal of Applied Polymer Science. $-2012. - V. 128. - N_{\rm P} 1. - P. 1-12.$

85.Pei X., Wang Q., Chen J. Structural and tribological responses of phenolphthalein poly(ether sulfone) on electron irradiation // Applied Surface Science. $-2006. - V. 252. - N_{2} 10. - P. 3878-3883.$

86.Pei X., Wang Q., Chen J. Tribological responses of Phenolphthalein Poly (ether sulfone) on proton irradiation // Wear. – 2005. – V. 258. – №5-6. – P. 719-724

87.Pei, X., Wang, Q., Wang, H., Mu, B. Effect of proton implantation on the tribological properties of phenolphthalein poly(ether sulfone) // Journal of Applied Polymer Science. $-2004. - V. 94. - N_{\odot} 3. - P. 1043-1048.$

88.Ha S.W., Kirch M., Birchler F., Eckert K.L., Mayer J., Wintermantel E., Sittil C., Pfund-Klingenfuss I., Textor M., Spencer N.D, Guecheva M., Vonmont H. Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. -1997. - V. 8. - P. 683-690.

89.Luo M., Tian X., Zhu W., Li D. Controllable interlayer shear strength and crystallinity of PEEK components by laser-assisted material extrusion // Journal of Materials Research. $-2018. - V. 33. - N_{\odot} 11. - P. 1632-1641.$

90.Regis M., Lanzutti A., Bracco P., Fedrizzi L. Wear behavior of medical grade PEEK and CFR PEEK under dry and bovine serum conditions // Wear. – 2018. – V. 408-409. – P. 86-95.

91.Schwitalla A.D., Spintig T., Kallage I., Müller W.-D. (2016). Pressure behavior of different PEEK materials for dental implants // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. -2016. -V. 54. -P. 295-304.

92.Fan J.P., Tsui C.P., Tang C.Y., Chow C.L. Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – P. 5363-5373.

93.Lin T.W., Corvelli A.A., Frondoza C.G., Roberts J.C., Hungerford D.S. Glass
PEEK composite promotes proliferation and osteocalcin production of human osteoblastic cells // Journal of Biomedical Materials Research. – 1997. – V. 36.
– P. 137-144.

94.Lovinger A.J., Davis D.D. Electron-microscopic investigation of the morphology of a melt-crystallized polyaryletherketone // Journal of Applied Physics. $-1985. - V. 58. - N_{2} 8. - P. 2843-2853.$

95.Feuillerat L., Almeida O., Fontanier J.-C., Schmidt F. Integrity of PEEK in composite semi-finished products and its impact on impregnation // JNC 21: Journées Nationales sur les Composites. – 2019. – P. 1-10.

96.Ю.А. Михайлин. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.– СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.

97.Furushima Y., Toda A., Rousseaux V., Bailly C., Zhuravlev E., Schick C. Quantitative understanding of two distinct melting kinetics of an isothermally crystallized poly(ether ether ketone) // Polymer, 2016. – V. 99. – P. 97-104.

98.Kumar S., Anderson D.P., Adams W.W. Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) // Polymer. – 1986. – V. 27. – № 3. – P. 329-336. Seo J.,

99.Gohn A.M. Dubin O., Takahashi H., Hasegawa H., Sato R., Rhoades A.M., Schaake R.P., Colby R.H. Isothermal crystallization of poly(ether ether ketone) with different molecular weights over a wide temperature range // Polymer Crystallization. -2019. - P. 1-12.

100. Blundell D.J., Osborn B.N. The morphology of poly(aryl-ether-etherketone) // Polymer. – 1983. – V. 24. – № 8. – P. 953-958

101. Arif M.F., Alhashmi H., Varadarajan K.M., Koo J.H., Hart A.J., Kumar
S. (2019). Multifunctional performance of carbon nanotubes and graphene nanoplatelets reinforced PEEK composites enabled via FFF additive manufacturing // Composites Part B: Engineering. – 2019. – P. 1-28.

102. Lovinger A.J.; Hudson S.D.; Davis D.D. High-temperature crystallization and morphology of poly(aryl ether ether ketone) // Macromolecules. $-1992. - V. 25. - N_{\odot} 6. - P. 1752-1758.$

103. Waddon A.J., Hill M.J., Keller A., Blundell D.J. On the crystal texture of linear polyaryls (PEEK, PEK and PPS) // Journal of Materials Science. – 1987.
– V. 22. – № 5. – P. 1773-1784.

104. Damman P., Fougnies C., Moulin J. F., Dosiere M. Crystallinity of poly(aryl ether ether ketone) by vibrational spectroscopy // Macromolecules. – 1994. – V. 27. – N_{2} 6. – P. 1582-1587.

105. Kaneko T., Hirai N., Ohki Y. Terahertz absorption spectroscopy of poly(ether ether ketone) // 2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM). – P. 539-542.

Berretta S., Wang Y., Davies R., Ghita O.R. Polymer viscosity, particle coalescence and mechanical performance in high-temperature laser sintering.
Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – № 10. – P. 4778-4794.

107. Akhtar S., Shukla D., Kumar V. Studies on effect of nano-talc filler on nucleation, crystal morphology and crystallization behaviour of semi-crystalline plastics // Solid State Phenomena. -2008. - V. 136. - P. 161-174.

108. Lovinger A.J., Davis D.D. Solution crystallization of poly(ether ether ketone) // Macromolecules. – 1986. – V. 19. – № 7. – P. 1861–1867.

109. Ballara A., Trotignon J.P., Verdu J. Skin-core structure of polyetheretherketone injection-moulded parts from DSC measurements // Journal of Materials Science Letters. – 1986. – V. 5. – \mathbb{N} 7. – P. 706-708.

110. Ahmad A., Iqbal T., Yasin S., Hanif R., Riaz S., Luckham P.F. Stability of amorphous PEEK in organic solvents // Journal Chemical Society of Pakistan. $-2018. - V. 40. - N_{\odot} 4. - P. 810-818$

111. Zhang G., Schlarb A.K. Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-ether-ketones (PEEKs) with different

molecular weights and their fiber filled composites // Wear. – 2009. – V. 266. – P. 337-344.

112. Zhang G., Schlarb A.K. Morphologies of the wear debris of polyetheretherketone produced under dry sliding conditions: correlation with wear mechanisms // Wear. -2009. - V. 266. - P. 745-752.

113. Chivers R.A., Moore D.R. The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-etherketone) resin // Polymer. – 1994. – V. 35. – N_{2} 1. – P. 110-116.

114. Zhang G., Liao H., Yu H., Ji V., Huang W., Mhaisalkar S.G., Coddet
C. Correlation of crystallization behavior and mechanical properties of thermal sprayed PEEK coating // Surface & Coating Technology. – 2006. – V. 200. –
P. 6690-6695

115. Yuan M., Galloway J.A., Hoffman R.J., Bhatt S. Influence of Molecular Weight on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties of PEEK // Polymer Engineering & Science. $-2011. - V.51. - N_{\rm 2} 1. - P.94-102.$

116. Chivers R.A., Moore D.R. The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-etheretherketone) resin // Polymer. – 1994. – V. 35. – N_{2} 1. – P. 110-116.

117. Lu Z.P., Friedrich K. On sliding and wear of PEEK and its composites
// Wear. - 1995. - V. 181-183. - P. 624-631.

Avanzini A., Donzella G., Mazzu A., Petrogalli C. Wear and rolling contact fatigue of PEEK and PEEK composites // Tribology International. –
2013. – V. 57. – P. 22-30.

119. Buckley D.H. Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication. Amsterdam: Elsevier, 1981. – P. 630

120. Zhang G., Zhang C., Nardin P., Li W.-Y., Liao H., Coddet C. Effects of sliding velocity and applied load on the tribological mechanism of amorphous poly-ether–ether–ketone (PEEK) // Tribology International. – 2008. –V. 41. – P. 79-86

121. Nunez E.E., Gheisari R., Polycarpou A.A. Tribology review of blended bulk polymers and their coatings for high-load bearing applications // Tribology International. – 2019. – V. 129. – P. 92-111.

122. Voss H., Friedrich K. On the wear behaviour of short-fibre-reinforced
PEEK composite // Wear. - 1987. - V. 116. - P. 1-18.

123. Yoo J.H., Eiss N.S. Jr. Tribological behavior of blends of polyether ether ketone and polyether imide // Wear. – 1993. – V. 162. – P. 418-425.

124. Sinmazcelik T., Yilmaz T. Thermal aging effects on mechanical and tribological performance of PEEK and short fiber reinforced PEEK composites // Materials & Design. – 2007. – V. 28. – P. 641-648

125. Xie G.Y., Zhuang G.S., Sui G.X., Yang R. Tribological behavior of PEEK/PTFE composites reinforced with potassium titanate whiskers // Wear. – 2010. – V. 268. – P. 424-430.

126. Guo L., Zhang G., Wang D., Zhao F., Wang T., Wang Q. Significance of combined functional nanoparticles for enhancing tribological performance of PEEK reinforced with carbon fibers // Composites: Part A. – 2017. – V. 102. – P. 400-413

127. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры; Пер. с нем./ Под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.

128. Engineered Materials Handbook, Desk Edition, Michelle M. Gauthier(Editor). ASM International, 1995. – P. 1317.

129. Vidaurri F.C. Process for making poly (phenylene sulfide) polymers of increased molecular weight US 3607843A, 1971.

130. Lenz R.W., Carrington W.K., Phenylene sulfide polymers. I.
Mechanism of the Macallum Polymerization // Journal of Polymer Science. –
1959. – V. 41. – P. 333-358.

131. Lenz R.W., Handlovits C.E., Phenylene sulfide polymers. II. Structure of polymers obtained by the Macallum Polymerization // Journal of Polymer Science. – 1960. – V. 43. – P. 167-181.

132. Lenz R.W., Handlovits C.E., Smith H.A., Phenylene sulfide polymers.
III. The synthesis of linear polyphenylene sulfide // Journal of Polymer Science.
- 1962. - V. 58. - P. 351-367.

133. Lian D., Zhang R., Lu J., Dai J. Performances and structure changes of neat PPS fiber and nano Ti-SiO2-modified PPS fiber after over-temperature oxidation // High Performance Polymers. $-2017. - V. 30. - N_{\odot} 3. - P. 328-338.$

134. Wu Z., Gao, F., Yan J., Wang Z. Damage mechanism of polyphenylene sulfide resin in liquid oxygen // Iranian Polymer Journal. – 2012. –V. 21. – № 3.
– P. 185-190

135. Ginnard C.R., Riggs W.M. X-ray photoelectron spectroscopy of fluoropolymers // Analytical Chemistry. – 1972. – V. 44. – $N_{\rm P}$ 7. – P. 1310-1312. 136. Luo Z., Wang Y., Yang Q., Luo Y., Tan S., Chen T., Xie Z. Influence of engineering environment on wetting properties and long-term stability of a superhydrophobic polymer coating // Journal of Polymer Research. – 2014. – V. 21. – No 5. – P. 1-9.

137. Langer L., Billaud D., Issi J.-P. Thermal conductivity of stretched and annealed poly (p-phenylene sulfide) films // Solid State Communications. -2003. -V. 126. $-N_{2}$ 6 -. P. 353-357.

Hill H.W., Brady D.G. Characterization of Polyphenylene Sulfide
Coatings // Journal of Coating Technology. – 1977. – V. 49. – № 627. – P. 33-37.

139. Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications: A Review // Macromolecular Materials and Engineering. – 2019.
– V. 1800686. – P. 1-27.

140. Stacy C. J., Molecular weight distribution of polyphenylene sulfide by high temperature gel permeation chromatography // Journal of Applied Polymer Science. – 1986. – V. 32. – P. 3959.

141. Housaki T., Satoh K., Molecular weight distribution of polyphenylene sulfide by high temperature gel permeation chromatography // Polymer Journal.
– 1988. – V. 20. – P. 1163-1166.

Lovinger A.J., Padden F.J., Davis D.D. Structure of poly(p-phenylene sulphide) // Polymer. – 1988. – V. 29. – P. 229-232.

143. Liu P., Dinwiddie R., Keum J.K., Vasudevan R.K., Jesse S., Nguyen N.A., Lindahl J.M., Kunc V. Rheology, crystal structure, and nanomechanical properties in large-scale additive manufacturing of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites // Composites Science and Technology. – 2018. – V. 168. – P. 263-271

144. Ma Y., Cong P., Chen H., Huang T., Liu X., Li T. Mechanical and Tribological Properties of Self-Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2015. – V. 54. – \mathbb{N} 10. – P. 1169-1182.

145. Bahadur S., Schwartz C. Mechanical and tribological behavior of polymers filled with inorganic particulate fillers // Polymer Tribology. – 2009. –
P. 416-448.

146. Xu H., Feng Z., Chen J., Zhou H. Tribological behavior of the carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide (PPS) composite coating under dry sliding and water lubrication // Materials Science and Engineering A. – 2006. – V. 416. – P. 66-73.

147. Ren H., Xu D., Yan G., Zhang G., Wang X., Long S., Yang J. Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites // Composites Science and Technology. -2017. - V. 146. - P. 65-72.

148. Yu L.-G., Yang S.-R. Investigation of the transfer film characteristics and tribochemical changes of Kevlar fiber reinforced polyphenylene sulfide composites in sliding against a tool steel counterface // Thin Solid Films. – 2002. – P. 98-103.

Golchin A., Friedrich K., Noll A., Prakash B. Tribological behavior of carbon-filled PPS composites in water lubricated contacts // Wear. – 2015. –
V. 328-329. – P. 456-463.

150. Sukumaran J., Pauw J.D., Neis P.D., Toth L.F., De Baets P. Revisiting polymer tribology for heavy duty application // Wear. – 2017. – V. 376-377. – P. 1321-1332.

151. Lu W., Zhang P., Liu X., Zhai W., Zhou M., Luo J., Zeng W., Jiang X. Influence of surface topography on torsional fretting wear under flat-on-flat contact // Tribology International. – 2017 V. 109. – P. 367-372.

152. Cao W., Gong J., Yang D., Gao G., Wang H., Ren J., Chen S. Tribological behavior and energy dissipation characteristics of nano-Al2O3-reinforced PTFE-PPS composites in sliding system. Journal of Central South University. $-2017. - V. 24. - N_{\rm P} 9. - P. 2001-2009.$

153. Cho M. Friction and wear of a hybrid surface texturing of polyphenylene sulfide-filled micropores. Wear. – 2016. – V. 346-347. – P. 158-167.

154. Zuo P., Benevides R.C., Laribi M.A., Fitoussi J., Shirinbayan M., Bakir F., Tcharkhtchi A. Multi-scale analysis of the effect of loading conditions on monotonic and fatigue behavior of a glass fiber reinforced polyphenylene sulfide (PPS) composite // Composites Part B: Engineering. – 2018. – V. 145. – P. 173–181.

155. Cao W., Gong J., Qi Y., Yang D., Gao G., Wang H., Ren J., Chen S. Tribological Behavior of Nano-ZrO2 Reinforced PTFE-PPS Composites // Journal of Wuhan University of Technology-Material Sci. Ed. $-2019. - V. 34. - N \ge 3. - P. 527-533.$

156. Luo Z., Zhang Z., Wang W., Liu W. Effect of polytetrafluoroethylene gradient-distribution on the hydrophobic and tribological properties of polyphenylene sulfide composite coating // Surface & Coatings Technology. - 2009. - V. 203. - P. 1516-1522.

157. Qi H., Zhang L., Zhang G., Wang T., Wang Q. Comparative study of tribochemistry of ultrahigh molecular weight polyethylene, polyphenylene sulfide and polyetherimide in tribocomposites // Journal of Colloid and Interface Science. -2018. - V.514. - P.615-624.

158. Cho M.H., Bahadur S., Pogosian A.K. Friction and wear studies using Taguchi method on polyphenylene sulfide filled with a complex mixture of MoS2, Al2O3, and other compounds // Wear. -2005. - V. 258. - P. 1825-1835.

159. Yu L., Yang S., Liu W., Xue Q. An investigation of the friction and wear behavior of polyphenylene sulfide filled with solid lubricants // Polymer Engineering and Science. $-2000. - V. 40. - N_{\odot} 8. - P. 1825-1832.$

160. Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Multiscale physicochemical characterization of a short glass fiber-reinforced polyphenylene sulfide composite under aging and its thermo-oxidative mechanism // Polymers for Advanced Technologies. – 2018. – P. 1-14

161. Guo L., Qi H., Zhang G., Wang T., Wang Q. Distinct tribological mechanisms of various oxide nanoparticles added in PEEK composite reinforced with carbon fibers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2017. - V. 97. - P. 19-30.

162. Cho M.H., Bahadur S. Study of the tribological synergistic effects in nano CuO-filled and fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites // Wear.
- 2005. - V. 258. - P. 835-845.

163. Bahadur S., Sunkara C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO2, ZnO, CuO and SiC // Wear. -2005. - V.258. - P.1411-1421.

164. Friedrich, K. Polymer composites for tribological applications // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2018. – V. 1. – № 1.
– P. 3-39 165. Schwartz C.J., Bahadur S. The role of filler deformability, filler– polymer bonding, and counterface material on the tribological behavior of polyphenylene sulfide (PPS) // Wear. -2001. - V.251. - P.1532-1540.

166. Luo W., Liu Q., Li Y., Zhou S., Zou H., Liang M. Enhanced mechanical and tribological properties in polyphenylene sulfide/polytetrafluoroethylene composites reinforced by short carbon fiber // Composites Part B: Engineering. -2016 - V.91. - P.579-588.

167. Zhao Q., Bahadur S. The mechanism of filler action and the criterion of filler selection for reducing wear // Wear. – 1999. – V. 225-229. – P. 660-668.

168. Ahmadijokani F., Shojaei A., Dordanihaghighi S., Jafarpour E., Mohammadi S., Arjmand M. Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of non-asbestos organic brake friction composites // Wear. -2020 - V.452-453. - P.1-10.

169. Lu Z., Dang W., Zhao Y., Wang L., Zhang M., Liu G. Toward highperformance poly(para-phenylene terephthalamide) (PPTA)-based composite paper via hot-pressing: the key role of partial fibrillation and surface activation // RSC Advances. $-2017 - V. 7. - N_{\rm P}$ 12. P. 7293-7302.

170. Shinde D., Mistry K.N., Jhavar S., Pathak S. A Review on Non-Asbestos Friction Materials: Material Composition and Manufacturing // Advanced Materials Research. – 2018. – V. 1150. – P. 22-42.

171. Rajan B.S., Balaji M.A.S., Sathickbasha K., Hariharasakthisudan P. Influence of Binder on thermomechanical and tribological performance in brake pad // Tribology in Industry. $-2018. - V. 40. - N \cdot 4. - P. 654-669.$

172. Kumar. V V., Kumaran S.S. (2019). Friction material composite: types of brake friction material formulations and effects of various ingredients on brake performance – a review // Materials Research Express. – 2019. – V. 6. – N_{2} 8. – P. 1-15

173. Vijay R., Manoharan S., Lenin Singaarvelu D. Influence of natural barytes purity levels on the tribological characteristics of non-asbestos brake pads // Industrial Lubrication and Tribology. $-2019 - V.72 - N_{\odot}.3 - P.349-358$

174. Ковалев А.Д., Михайлов П.Е., Абросимов В.Н., Антифрикционные самосмазывающиеся тканные материалы из химических волокон. Антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы и их применение в промышленности, М.: Знание, 1984/

175. Gibson R.F. Principles of composite material mechanics, 4th Edition, Mechanical Engineering.: Taylor & Francis LLC, 2016, p. 700

176. Katiyar J.K., Bhattacharya S., Patel V.K., Kumar V. (Eds.) Automotive Tribology // Energy, Environment, and Sustainability. – 2019. – P. 65-99.

177. Raja V.L. Sustainable development approach in friction studies of Nylon composites // Journal of Mineral, Metal and Material Engineering. -2017 - V. 3. - P. 66-70.

178. Singh T., Pruncu C.I., Gangil B., Singh V., Fekete G. Comparative performance assessment of pineapple and Kevlar fibers based friction composites // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – V. 9. – N $^{\circ}$ 2. – P. 1491-1499

179. Micheli D., Vricella A., Pastore R., Delfini A., Giusti A., Albano M., Marchetti M., Moglie F., Primiani V.M. Ballistic and electromagnetic shielding behaviour of multifunctional Kevlar fiber reinforced epoxy composites modified by carbon nanotubes // Carbon. -2016. - V. 104. - P. 141-156.

180. Hazarika A., Deka B.K., Kim D.-Y., Jeong H.E., Park Y.-B., Park H.W. Woven Kevlar Fiber/Polydimethylsiloxane/Reduced Graphene Oxide Composite based Personal Thermal Management with Freestanding Cu-Ni Core-shell Nanowires // Nano Letters. $-2018. - V. 18. - N_{\odot} 11. - P. 6731-6739.$

181. Hazarika A., Deka B.K., Kim D., Roh H.D., Park Y.-B., Park H.W. Fabrication and Synthesis of Highly Ordered Nickel Cobalt Sulfide Nanowire-

Grown Woven Kevlar Fiber/Reduced Graphene Oxide/Polyester Composites // ACS Applied Materials & Interfaces. -2017. - V. 9. - N = 41. - P. 36311-36319.182. Fouad H., Mourad A.-H.I., Alshammari B.A., Hassan M.K., Abdallah M.Y., Hashem M. Fracture toughness, vibration modal analysis and viscoelastic behavior of Kevlar, glass, and carbon fiber/epoxy composites for dental-post applications // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. -2020. - V. 101 - N = 103456. - P. 1-11.

183. Xu F., Fan W., Zhang Y., Gao Y., Jia Z., Qiu Y., Hui D. Modification of tensile, wear and interfacial properties of Kevlar fibers under cryogenic treatment // Composites Part B: Engineering. – 2017. – V. 116. – P. 398-405.

184. Jambari S., Yahya M.Y., Abdullah M.R., Jawaid M. Woven Kenaf/Kevlar Hybrid Yarn as potential fiber reinforced for anti-ballistic composite material // Fibers and Polymers. $-2017. - V. 18. - N \ge 3. - P. 563-568.$ 185. Hallad S.A., Banapurmath N.R., Dhage V., Ajarekar V.S., Godi M.T., Shettar A.S. Kevlar Reinforced Polymer Matrix Composite for Structural Application // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. -2018. - V. 376. - 012074. - P. 1-13.

186. Jefferson A.J., Arumugam V., Ramesh C., Poorani S., Santulli C. Quasi- static indentation properties of damaged glass/epoxy composite laminates repaired by the application of intra-ply hybrid patches // Polymer Testing. -2017. -V. 61. -P. 132-145.

187. Elanchezhian C., Vijaya Ramnath B., Ramakrishnan G., Sripada Raghavendra K.N., Muralidharan M., Kishore V. Review on metal matrix composites for marine applications // Materials Today: Proceedings. $-2018. - V.5. - N_{\rm P} 1. - P. 1211-1218.$

188. Vara Prasad V., Talupula, S. A Review on Reinforcement of Basalt and Aramid (Kevlar 129) fibers // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5. – №
2. – P. 5993-5998.

189. Naik S., Dandagwhal R.D., Kumar Loharkar P. A review on various aspects of Kevlar composites used in ballistic applications. Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 21. – P. 1366-1374.

190. Nikhil Kumar K., Bharat Kumar C.H., Hemanth Kumar K., Noolvi B. Investigation of composite sandwich plates for ballistic armor application // Materials Today: Proceedings. $-2020. - V. 27. - N_{2} 2. - P. 1738-1742.$

191. Priyanka P., Dixit A., Mali H.S. High strength Kevlar fiber reinforced advanced textile composites // Iranian Polymer Journal. – 2019. – V. 28. – № 7.
– P. 621-638.

192. Roy R., Majumdar A., Butola B.S. Comparative Study of P-aramid Based Soft and Stiff Composite Panels for Protective Application // Fibers and Polymers. $-2019. - V. 20. - N \ge 2. - P. 406-412.$

193. Almaroof A., Ali A., Mannocci F., Deb S. Semi-interpenetrating network composites reinforced with Kevlar fibers for dental post fabrication // Dental Materials Journal. $-2019. - V. 38. - N_{\rm P} 4. - P. 511-521.$

Malakooti M.H., Patterson B.A., Bowland C.C., Hwang H.-S., Sodano H.A. Piezoelectric interfaces enabled energy harvesting and tailored damping in fiber composites // A Tribute Conference Honoring Daniel Inman. – 2017. – V. 10172. – P. 101720L.

195. Essabir H., Nekhlaoui S., Bensalah M., Bouhfid R., Qaiss A. el kacem. Shape memory based on composites and nanocomposites materials: from synthesis to application // Polymer Nanocomposite-Based Smart Materials. – 2020. – P. 103-120.

196. Ramadhani G.A., Susmartini S., Herdiman L., Priadythama I. Advanced composite-based material selection for prosthetic socket application in developing countries // Cogent Engineering. $-2020. - V. 7. - N_{\odot} 1. - P. 1-12.$

197. Zhao Y., Li X., Shen J., Gao C.-J., Van der Bruggen B. The Potential of Kevlar Aramid Nanofibers Composite Membranes // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – V. 8. – P. 7548-7568.

198. Zhang Z., Yang S., Zhang P., Zhang J., Chen G., Feng X. Mechanically strong MXene/Kevlar nanofiber composite membranes as high-performance nanofluidic osmotic power generators // Nature Communications. – 2019. – V. $10. - N_{\odot} 1. - P. 1-9.$

199. Fu Y., Zhou L., Yin T., Luo Z., Li H., Qi L. A new kind of resin-based wet friction material: Non-woven fabrics with isotropic fiber networks as performs // Friction. – 2020 – P. 1-12.

200. Schulz B., Bruma M., Brehmer L. Aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s as advanced materials // Advanced Materials. – 1997. – V. 9. – № 8. – P. 601-613.

201. Yang X., Chen X., Duan L., Ran X. Improving photostability of poly(1,3,4-oxadiazole)s fiber // Journal of Polymer Research. $-2018. - V. 25. - N_{\odot} 6. - P. 1-9$

202. Aranganathan N., Mahale V., Bijwe J. Effects of aramid fiber concentration on the friction and wear characteristics of non-asbestos organic friction composites using standardized braking tests // Wear. -2016. - V. 354-355. - P. 69-77

203. Sahin K., Clawson J.K., Singletary J., Chasiotis I. Shear strength of homopolymer and copolymer aramid fibers // Polymer. – 2019. – V. 186. – P.1-23.

204. Hou S., Wang X., Zhang X. Fabrication and wet spinning of a fully aromatic meta-polybenzimidazole // High Performance Polymers. -2015. - V.28. $- N_{2}3. - P. 288-295.$

205. Anis A., Faiz S., Al-Zahrani S.M. Effects of extrusion parameters on tensile strength of polybenzimidazole fiber-reinforced high density polyethylene composites // Journal of Polymer Engineering. $-2016. - V.36. - N_{\odot}. 2. - P. 1-6$ 206. Zhang X. Study on the Tribological Properties of Carbon Fabric Reinforced Phenolic Composites Filled with Nano-Al2O3 // Journal of Macromolecular Science, Part B. $-2017. - V. 56. - N_{\odot} 8. - P. 568-577.$ 207. Qiu M., Miao Y., Li Y., Lu J. Influence of Ultrasonic Modified Liners on the Adhesive and Tribological Performances of Self-Lubricating Radial Spherical Plain Bearings // Tribology Transactions. – 2016. – V. 59. – № 4. – P. 655-662.

208. Liu Y., Xu N., Wang Y., Yao Y., Xiao H., Jia J., Zhang D. Preparation and tribological properties of hybrid PTFE/Kevlar fabric self-lubricating composites // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 361. – P. 196-205. 209. Ren F., Wang S., Yu M., Duan H., Su M., Ren M., Sun J. Influence of Graphite/Graphene on the Tribological Behaviors of Self-Lubricating Fabric Composite // Materials. – 2020. – V. 13. – $N_{\rm P}$ 1. – P. 232-247.

210. Wang H., Qi X., Zhang W., Dong Y., Fan B., Zhang Y. Tribological properties of PTFE/Kevlar fabric composites under heavy loading. Tribology International. – 2020. – V. 151. – № 106507.

Wenbin L., Jianfeng H., Jie F., Zhenhai L., Liyun C., Chunyan Y. Effect of aramid pulp on improving mechanical and wet tribological properties of carbon fabric/phenolic composites // Tribology International. – 2016. – V. 104. – P. 237-246.

212. Ma Y., Liu Y., Mao C., Li J., Yu J., Tong J. Effects of Structured Fibre on Mechanical and Tribological Properties of Phenolic Composites for Application to Friction Brakes // Polymers and Polymer Composites. -2018. -V. 26. $- N_{\odot} 4. - P. 315-324.$

213. Gu D., Duan C., Fan B., Chen S., Yang Y. Tribological properties of hybrid PTFE/Kevlar fabric composite in vacuum // Tribology International. – 2016. – V. 103. – P. 423-431.

214. Ahmadijokani F., Alaei Y., Shojaei A., Arjmand M., Yan N. Frictional Behavior of Resin-based Brake Composites: Effect of Carbon Fibre Reinforcement // Wear. – 2019. – V. 420-421. – P. 108-115.

215. Wenbin L., Jianfeng H., Jie F., Zhenhai L., Liyun C., Chunyan Y. Effect of glass powder content on the mechanical and wet tribological properties of

carbon fabric/phenolic composites // Journal of Materials Science. – 2016. – V. $51. - N_{2} 9. - P. 4419-4430.$

216. Юдин А.С., Буяев Д.И., Краснов А.П., Сачек Б.Я., Афоничева О.В., Баженова В.Б. Дисперсные наполнители в трибологических полимерных волокноармированных материалах (поисковое исследование) // Вопросы материаловедения. – 2012. – Т. 72 – № 4. – С. 231-239.

217. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник / Под ред. Чичинадзе А.В. М.: Машиностроение, 1988. 328 с.

218. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.: Химия. – 1964. – 784 с.

219. Chandramohan D., Ravikumar L., Sivakandhan C., Murali G., Senthilathiban A. Review on Tribological Performance of Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. -2018. -V.4. - N.4. - P.1-18

220. Бахарева В.Е., Заленин Ю.В., Никитина И.В., Саргсян А.С.
Применение высокопрочных стеклопластиков в изделиях радиотехнического и электроизоляционного назначения // Насосы.
Турбины. Системы. – 2017. – Т. 24. – № 3. – С. 10-19

221. Polyarylene sulfide-based resin composition and resin composition for sliding JP 2007197717A, 2005.

222. Kawakami Y., Shiiki Z. Easily-slidable polyarylene thioether film and process for producing the same. EP 0268489B1, 1986.

223. Biaxially oriented polyarylene sulfide resin film and process for production of same. WO 2010143542A1, 2009.

224. A kind of polymer-based damping material with micro phase separation structure and its preparation method and application. CN107964099A, 2017.

225. High-performance material of soluble controlled crosslinkable polyarylether ketone and preparation thereof CN1190452C, 2003.

226. Jiang B., Sun D., Zhu Y., Wang Y., Shang Y., Zhang H. Effects of biphenyl groups on the dry sliding behavior of poly (ether-ether-ketone-ketone) copolymers against stainless steel // Materials and Design. – 2018. – V. 158. – P. 39-45.

227. Scheckenbach H., Schleicher A., Kulpe J., Neumann W., Jansen B. Abrasion-resistant fluoropolymer mixtures. US 5750221A, 1993.

228. Polyaryletherketone composite material and application of the same in bridge bearing, CN103013090A, 2011.

229. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1979. – V. 23. – P. 443

230. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров, М.: Научный мир, 2009. – 380 с.

231. А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко «Компьютерное материаловедение полимеров, т. 1. Атомно-молекулярный уровень, М.: Научный Мир, 1999. – 554 с.

232. Andrade T.F., Wiebeck H., Sinatora A. Tribology of natural Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) under transmission oil lubrication // Polimeros, $2019. - V.29. - N_{\odot} 82 - P. 1-9$

233. Чупахин О.Н., Постовский И.Я. Нуклеофильное замещение водорода в ароматических системах // Успехи химии. – 1976. – Т. 45. – № 5. – С. 908-937.

234. Краснов, А.П., Аскадский А.А., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Наумкин А.В., Сорокин А.Е., Соловьева В.А. Влияние химического строения термостойких термопластов на трение по стали // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 479. – №6. – С. 639-644.

235. Горошков М.В., Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Благодатских И.В., Наумкин А.В., Салазкин С.Н., Краснов, А.П. Влияние молекулярной массы полиариленэфиркетонов на трибологические свойства // Трение и износ. – 2018. – Т. 39. – №2. – С. 149-156.
236. Буяев Д.И., Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин, А.С., Афоничева О.В., Голубь А.С., Горошков М.В., Бузин М.И. Влияние химического строения полиарамидных и полиоксадиазольных волокон на трение органопластов // Трение и износ. – 2016. – Т. 37. – №4 – С. 452-459.

237. Краснов А.П., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Аскадский А.А., Наумкин А.В., Маслаков К.А., Сорокин А.Е. Кардовые сополимеры: зависимость трения от химического строения // Трение и износ. – 2019. – Т. 40. – № 1. – С. 25-35.

238. Горошков М.В., Краснов А.П., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Любимова А.С., Наумкин А.В., Полунин С.В., Быков А.В. Антифрикционные свойства аморфных сополиариленэфиркетонов с низким содержанием кардовых групп // Трение и износ. – 2019. – Т. 40. – №6. С. 678-686.

239. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В.
Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров. //
Завод. лаб. 1956. – Т. 22. – № 3. – С. 352.