

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**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории полиариленов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полиариленов ИНЭОС РАН,  
**Краснов Александр Петрович**

Официальные оппоненты: **Калугина Елена Владимировна**  
доктор химических наук, заместитель директора научно-исследовательского института, ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва

**Паренаго Олег Павлович**  
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Химии нефти и нефтехимического синтеза» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится в 11:00 часов «01» декабря 2020 года на заседании диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на сайте [ineos.ac.ru](http://ineos.ac.ru).  
Автореферат диссертации разослан «\_\_» октября 2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.250.02,  
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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 общий теоретический подход, позволяющий прогнозировать трибологические свойства полимеров, исходя из их химического строения, что создает трудности при разработке новых материалов.

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.

**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 карбовых групп на трение аморфных ПАЭК.

### **Научная новизна результатов.**

Впервые показана 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 показателем «коэффициента антифрикционности» и повышенной молекулярной массой, имеются особенности, влияющие на расчетный показатель: проявление эффекта самосмазывания и степень кристалличности в частично-кристаллических полимерах; для кардовых сополимеров ПАЭК – кинетическая жесткость полимерной цепи, оценка которой может быть проведена при определении  $T_{разм.}$ ,  $T_c$ , или величины механического сегмента макромолекулы.

**Практическая значимость.** Получены высокоизносостойкие антифрикционные материалы на основе ПАЭК, работоспособные при высоких давлениях (10-20 МПа). Показано, что ПАЭК на основе бисфенола А с молекулярной массой  $M_w \approx 200 \cdot 10^3$  Да имеет высокие трибологические характеристики: коэффициент трения  $f_{тр} = 0,4$ , износ  $I = 0,2 \cdot 10^{-4}$  г за 30 мин 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 анилида фенолфталеина, имеет коэффициент трения  $f_{тр} = 0,4$  в широком интервале давлений, низкий износ этого сополимера сохраняется до давления  $P = 25$  МПа.

**Личный вклад автора** 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, формулировании положений и выводов работы, их оформлении в виде научных публикаций и докладов на конференциях.

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и тезисы 9 докладов.

**Апробация работы.** 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).

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н. Шапошниковой В.В., д.х.н. Салазкину С.Н. (Лаборатория полиариленов), д.х.н. Аскадскому А.А., д.х.н. Серенко О.А., к.х.н. Афанасьеву Е.С. (Лаборатория полимерных материалов), к.ф.-м.н. Наумкину А.В. (Центр исследования строения молекул), к.х.н. Бузину М.И. (Лаборатория физики полимеров) за участие в выполнении отдельных этапов работы и при обсуждении результатов.

**Объем и структура работы.** 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулирована основная цель и определены задачи работы, отмечена научная новизна и практическая значимость исследования, а также изложена структура работы.

**В первой главе** представлен анализ литературы, посвященный синтезу и свойствам аморфных полиариленэфиркетонов и полисульфонов, частично-кристаллических полиэфирэфиркетонов и полифениленсульфидов. Рассмотрено применение термостойких термопластов в трении, систематизированы данные по влиянию различных факторов, таких как молекулярная масса, степень кристалличности, на трибологические свойства гетероцепных полимеров и композитов на их основе.

**Вторая глава** посвящена описанию методов экспериментальных исследований и характеристик исходных объектов исследования. Изложены методики получения образцов и изучения свойств и трибохимических процессов, проходящих в полученных материалах.

Исследовали аморфные ПАЭК различных молекулярных масс, ПСФ на основе бисфенола А, аморфные гомо- и сополимеры ПАЭК, содержащие кардовые группы. Среди частично-кристаллических полимеров были исследованы ПЭЭК и ПФС, а также высококристаллические полиоксадиазольные («Арселон») и полиарамидные («Nomex», «Kevlar») волокна.

**Третья глава** посвящена последовательному изучению трибологических свойств и трибохимических процессов вышеперечисленных полимеров.

**Исследование влияния молекулярной массы аморфных ПАЭК на их трение.** Для определения технологических режимов переработки ПАЭК на основе бисфенола А были проведены пластометрические испытания (рис. 1). При повышении температуры происходит размягчение образцов в интервале  $T = 140-150$  °С. Значительный наклон пластометрических зависимостей ПАЭК с невысокими приведенными вязкостями (до 1,0 дл/г) может свидетельствовать о том, что эти полимеры имеют низкий показатель полидисперсности.

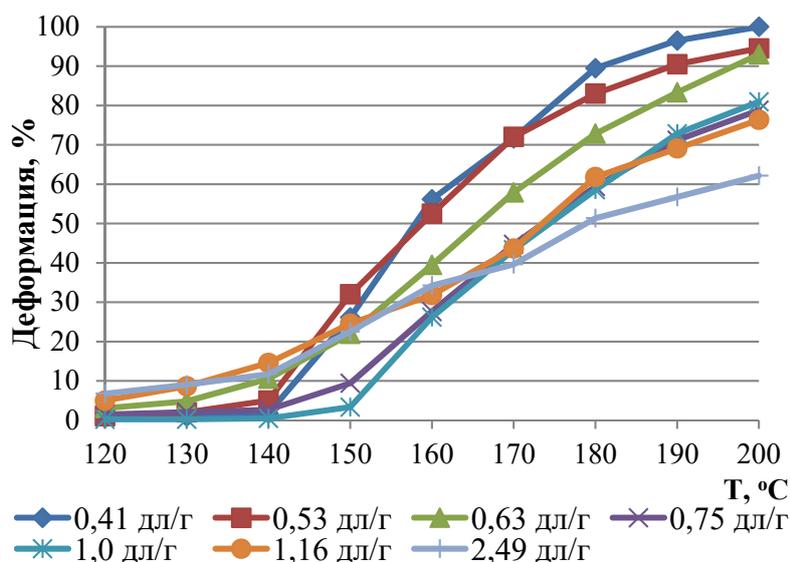


Рис. 1. Пластометрические зависимости ПАЭК на основе бисфенола А различной приведенной вязкости

Повышение молекулярной массы ПАЭК сопровождается снижением максимальной деформации при температурах, соответствующих температурам текучести – 190-200 °С. В случае «высокомолекулярных» ПАЭК ( $\eta_{пр.} = 1,16$  и  $2,49$  дл/г) наблюдается расширение температурного интервала размягчения, что связано с высокой полидисперсностью анализируемых ПАЭК. Данное предположение было подтверждено

результатами ГПХ-анализа образцов с  $\eta_{пр.} = 0,75$  дл/г и  $2,49$  дл/г (табл. 1).

Табл. 1. Параметры молекулярно-массовые характеристики ПАЭК с  $\eta_{пр.} = 0,75$  дл/г и  $2,49$  дл/г

$\eta_{пр.}$ , дл/г	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
0,75	12,84	45,8	80,3	3,56	1,65
2,49	14,10	200,0	773,6	14,19	3,38

$M_n$  – среднечисловая молекулярная масса,  $M_w$  – средневесовая молекулярная масса,  $M_z$  – z-средняя молекулярная масса

Результаты фрикционных исследований ПАЭК на основе бисфенола А различных приведенных вязкостей (от 0,41 до 2,49 дл/г) позволили установить, что минимальным показателем коэффициента трения и износа среди

изученных полимеров имеет ПАЭК с максимальной величиной молекулярной массы (приведенной вязкости,  $\eta_{пр.} = 2,49$  дл/г, рис. 2).

Зависимость изменения трибологических свойств от молекулярной массы ПАЭК (рис. 2) можно разделить на 3 зоны изменения параметров:

1. В 1-й зоне ( $\eta_{пр.} = 0,41$  и  $0,53$  дл/г) наблюдается относительно низкий коэффициент трения и двукратное снижение износа, что связано с низкой молекулярной массой полимера для формирования поверхности трения;
2. Во 2-й зоне ( $\eta_{пр.} = 0,75$  и  $1,0$  дл/г) износостойкость имеет постоянное значение, однако коэффициент трения повышается до значения  $f_{тр} = 0,7-0,75$ ;
3. В 3-й зоне наблюдается значительное снижение коэффициента трения и износа для образца ПАЭК с высокой молекулярной массой ( $\eta_{пр.} = 2,49$  дл/г):  $f_{тр} = 0,42$ ,  $I = 0,2$  мг за время испытания.

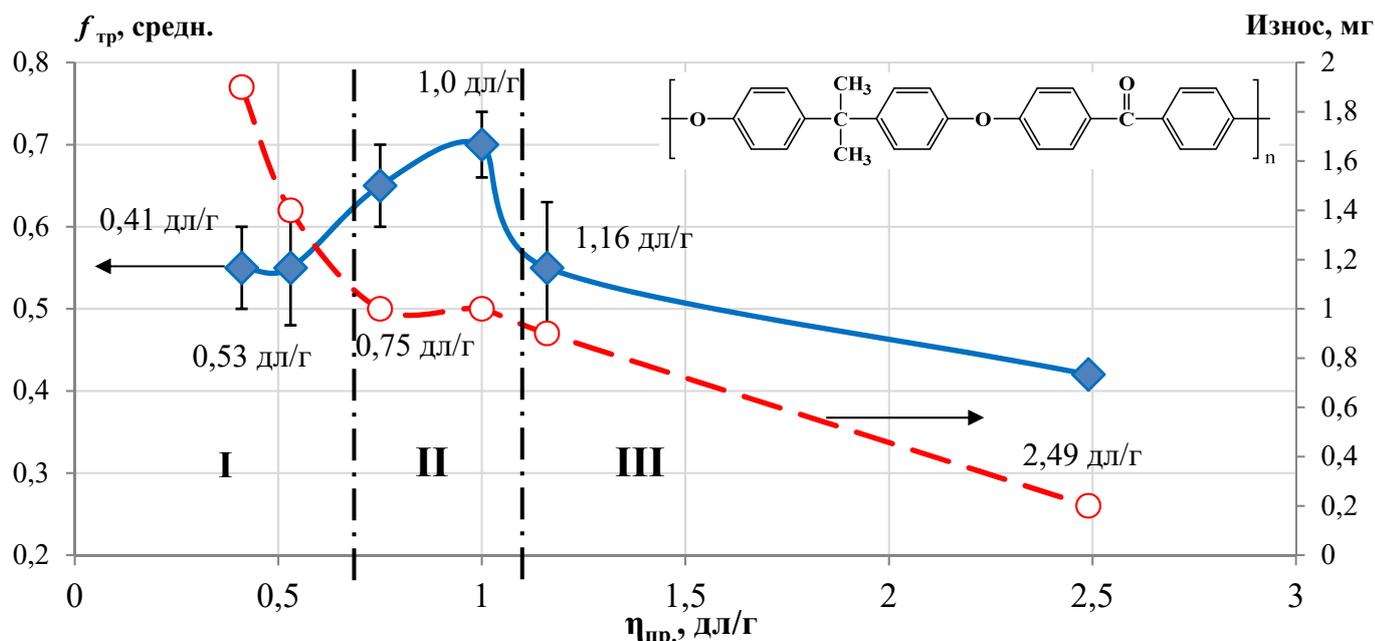


Рис. 2. Изменение трибологических показателей ПАЭК на основе бисфенола А различной приведенной вязкости; планки погрешности обозначают амплитуду колебаний  $f_{тр}$

С целью установления причин повышенной износостойкости «высокомолекулярного» ПАЭК были проведены исследования молекулярно-массовых характеристик исходных полимеров различных приведенных вязкостей, а также образцов, полученных методом горячего прессования при  $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1\text{ МПа}$ , а также продуктов износа после трибологических испытаний.

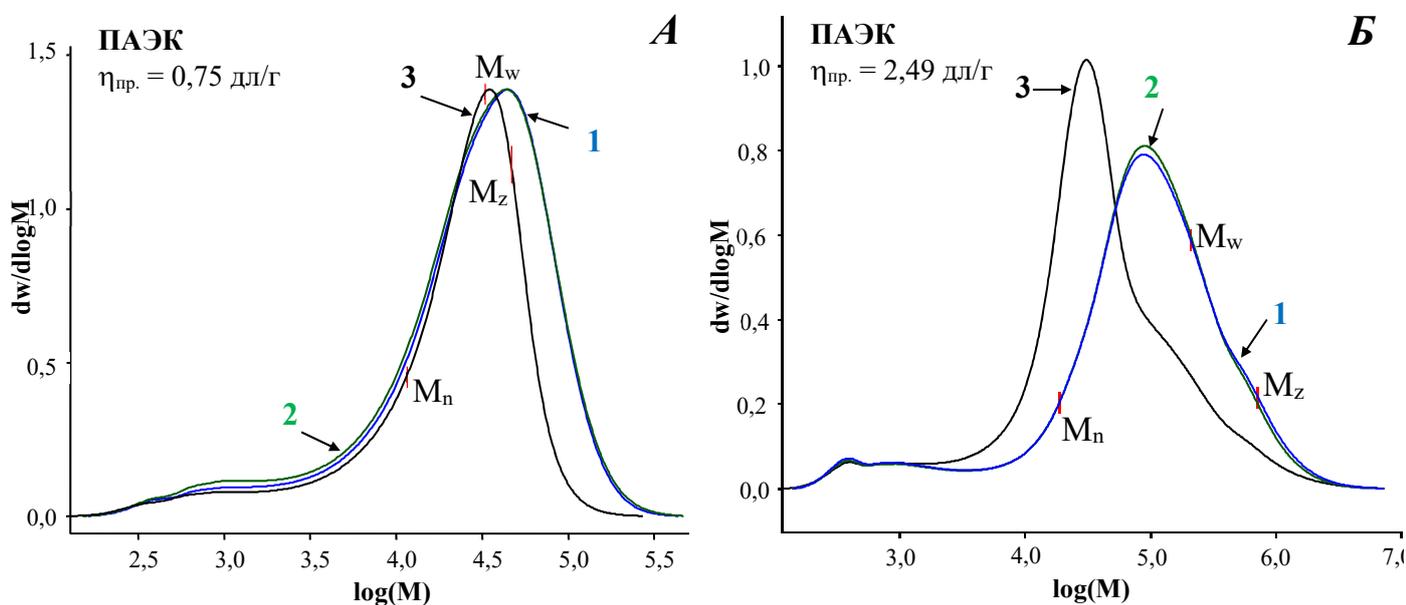


Рис. 3. Хроматограммы ПАЭК на основе бисфенола А с  $\eta_{пр.} = 0,75\text{ Дл/Г}$  (А) и  $2,49\text{ Дл/Г}$  (Б)

1 – исходный порошок, 2 – прессованный образец, 3 – продукты износа ПАЭК

На хроматограммах (рис. 3) видно, что характер изменения ММР низко- и высокомолекулярного ПАЭК в процессе прессования незначителен, и молекулярно-массовые характеристики исходных порошков и прессованных образцов практически совпадают (табл. 2).

Низкомолекулярный полимер имеет распределение, в которое вклад вносят линейные макромолекулы полимера и олигомерные макроциклы, что приводит к показателю полидисперсности  $M_w/M_n = 3,56$ .

Для продуктов износа как низко-, так и высокомолекулярного ПАЭК характерно смещение максимума хроматограммы в сторону пониженных молекулярных масс. Отличие состоит в том, что продукты износа низкомолекулярного образца имеют распределение, близкое к распределению исходных порошкообразных и прессованных образцов с закономерным понижением соотношения  $M_z/M_w$ . В случае продуктов износа высокомолекулярного ПАЭК наблюдается существенное снижение средневесовой молекулярной массы с сохранением показателя  $M_z$ , что может свидетельствовать о переходе в третье тело наиболее высокомолекулярной и разветвленной фракции полимера.

Табл. 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПАЭК на основе бисфенола А

Образец	$\eta_{пр}$ , дл/г	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
Исходный порошок	0,75	12,84	45,8	80,3	3,56	1,65
Прессованный образец ( $T_{пр.} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ )		12,97	46,5	79,4	3,59	1,70
Продукты износа		11,60	32,8	47,4	2,83	1,44
Исходный порошок	2,49	14,10	200,0	773,6	14,19	3,38
Прессованный образец ( $T_{пр.} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ )		19,46	201,3	661,4	10,35	3,29
Продукты износа		11,50	120,6	741,0	10,48	6,14

Наряду с изменениями, происходящими в массе аморфных ПАЭК после трения, были изучены трибохимические процессы, происходящие в тонком поверхностном слое методами определения микротвердости (до 25 мкм) и РФЭС (до 100 Å).

Установлено, что в процессе трения прессованных образцов ПАЭК, на поверхности формируется градиент физико-механических свойств, при этом наименьшими значениями микротвердости обладают поверхностные слои полимеров (рис. 4)

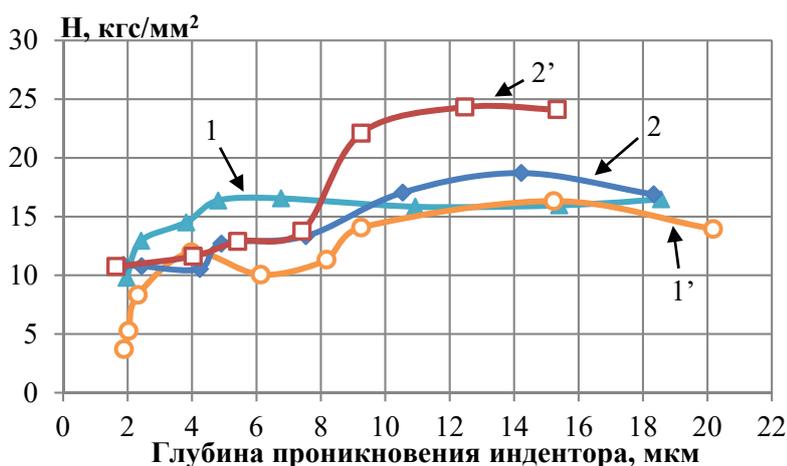


Рис. 4. Микротвердость ПАЭК с  $\eta_{пр.} = 0,75$  дл/г (1) и  $\eta_{пр.} = 2,49$  дл/г (2): 1 - до трения, 1' – после трения; 2 – до трения, 2' – после трения

Анализ РФЭС спектров O 1s ПАЭК на основе бисфенола А позволил установить (рис. 5), что на поверхности присутствуют, в основном, кетонные и простые эфирные группы, что дает возможность оценить количественное изменение связей при переработке и трении. Независимо от величины молекулярной массы поверхность ПАЭК претерпевает изменения

концентрации простых эфирных и кетонных групп в процессе высокотемпературного прессования

при  $T_{пр.} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом происходит двукратное уменьшение концентрации простых эфирных групп и возрастает относительное содержание кетонных. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в низкомолекулярном образце, в котором происходит изменение концентрации в  $\sim 2,05$  раз, более стабильным оказывается высокомолекулярный образец.

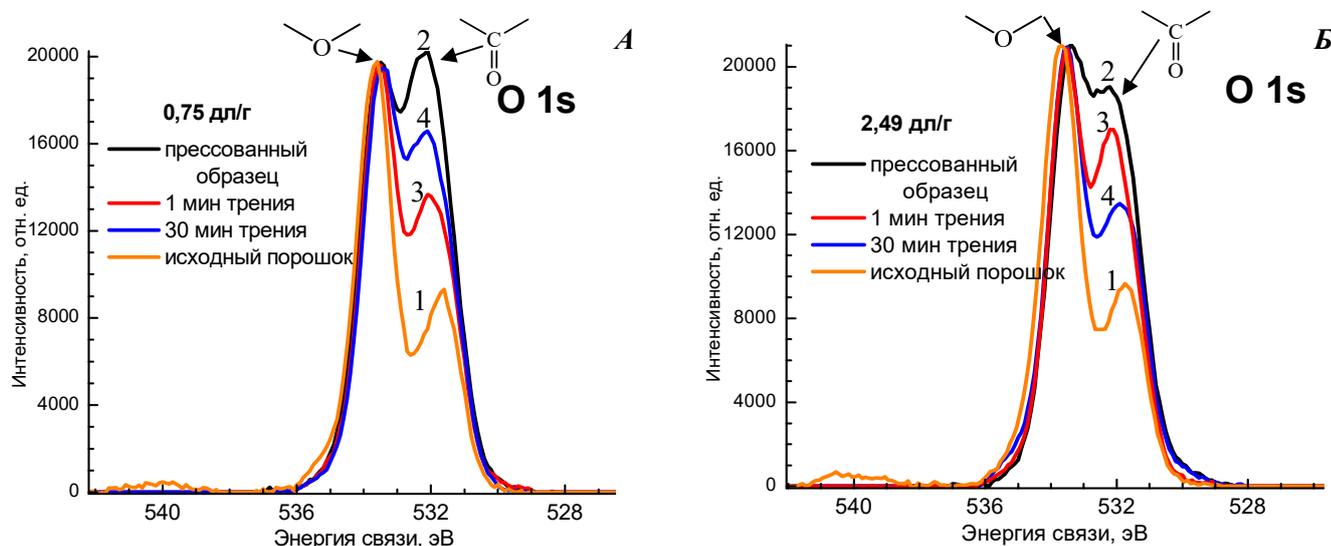


Рис. 5. Спектры O 1s образцов ПАЭК с  $\eta_{пр.} = 0,75 \text{ дл/г}$  (А) и  $\eta_{пр.} = 2,49 \text{ дл/г}$  (Б);  
 1 –исходный порошок, 2–прессованный образец, 3 –поверхность после 1 мин трения,  
 4 –поверхность после 30 мин трения

В процессе трения низкомолекулярного образца ПАЭК происходит существенное изменение химического состава поверхности, в ходе которого на начальном этапе (1 мин) наблюдается значительное изнашивание и, в связи с этим, слабоизменившаяся подповерхностная структура полимера. Продолжительные испытания того же образца приводят к приработке и изменению поверхностного слоя полимера. У высокомолекулярного образца при трении наблюдается постепенное изменение структуры поверхности, химический состав которой стремится к исходному строению полимера.

Проведенные исследования трибохимических процессов, происходящих в ряду ПАЭК различных приведенных вязкостей, позволили установить, что на трибологические параметры полимеров одинакового химического строения в значительной степени влияет величина молекулярной массы.

**Влияние химического строения аморфных трибостабильных полимеров на трибологические свойства.** Для установления влияния химического строения полимеров на трибологические свойства было проведено сравнение трения ПСФ и ПАЭК, отличающихся заменой карбонильной группы на более электроноакцепторную сульфоновую группу. Для корректного сравнения выбраны полимеры с близкими значениями приведенных вязкостей. Температуры размягчения ПСФ составляют  $T_{разм.} = 170-180 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. превышают  $T_{разм.}$  ПАЭК на  $\sim 20-30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сравнительные фрикционные испытания ПСФ и ПАЭК на основе бисфенола А с приблизительно равными показателями приведенных вязкостей показали, что трение полисульфонов характеризуется высоким нестабильным коэффициентом трения и низкой износостойкостью (рис. 6).

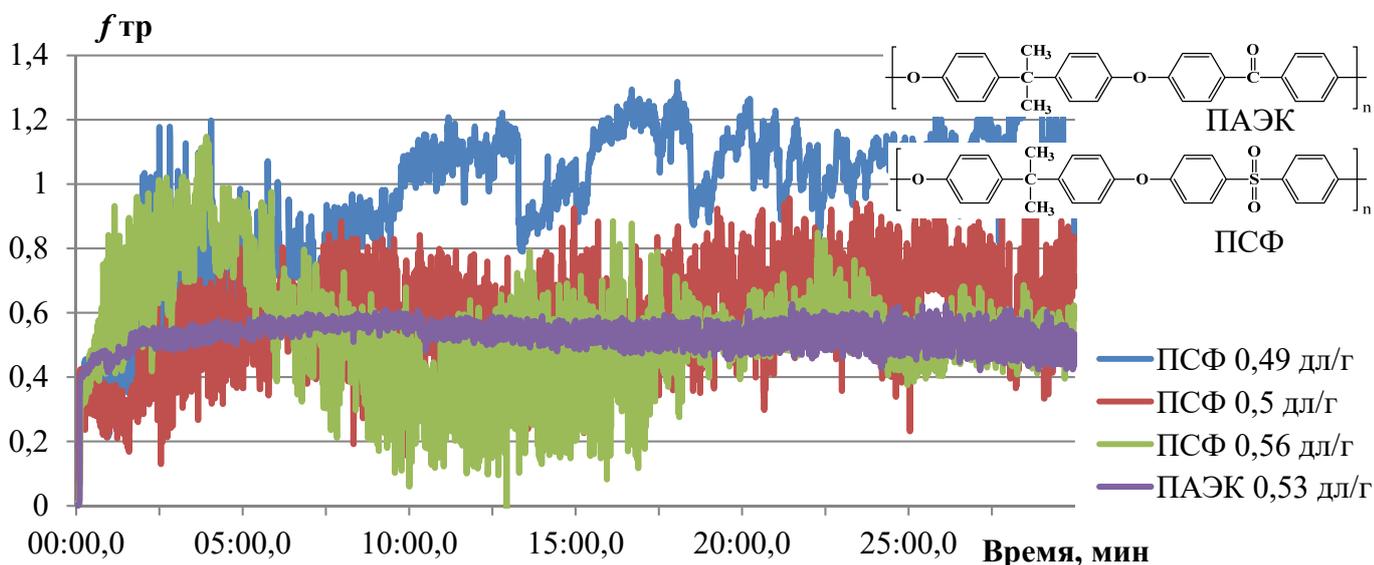


Рис. 6. Фрикционные зависимости ПСФ и ПАЭК на основе бисфенола А с равными показателями приведенной вязкости

Для установления связи химического строения ПСФ и ПАЭК на основе бисфенола А с трением использовали молекулярно-механическую теорию, или двучленный закон трения. Согласно молекулярно-механической теории трения, сформулированной И.В. Крагельским [1], сила трения является суммой молекулярной и механической составляющих. Молекулярная составляющая силы трения обусловлена химическим взаимодействием между контактирующими поверхностями. Механическая составляющая связана с физико-химическими процессами при образовании поверхности, например, с формированием положительного градиента физико-механических свойств.

Предполагали, что трение полимеров начинается со сдвиговых деформаций, интенсивность которых определяется межмолекулярным взаимодействием. В свою очередь, межмолекулярное взаимодействие определяется слабым дисперсионным и сильным диполь-дипольным взаимодействием:

$$E_{\text{ММВ}} = E_{\text{дисп.}} + E_{\text{дип. и Н-св.}} \quad (1)$$

В случае преобладания дисперсионного взаимодействия сопротивление сдвиговым усилиям должно быть слабее, и, следовательно, сила трения будет понижаться.

Величина энергии межмолекулярного взаимодействия, и ее составляющих, связанных с диполь-дипольным и дисперсионным взаимодействием, рассчитаны по методу, предложенному проф.

А.А. Аскадским [2]. Также были рассчитаны ван-дер-ваальсовы объемы и температуры стеклования.

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия для ПСФ и ПАЭК на основе бисфенола А (табл. 3) свидетельствует, что ПСФ, незначительно отличающийся по химическому строению от ПАЭК и имеющий меньший вклад энергии слабого дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия, имеет худшие трибологические показатели.

Табл. 3. Расчетные составляющие энергии межмолекулярного взаимодействия для ПАЭК и ПСФ на основе бисфенола А

Параметр	Значение для полимера			
	ПАЭК	ПСФ		
Общая энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	421	461		
Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	345,2	315		
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, $A_f$ , %	81,8	68,3		
$\eta_{пр.}$ , дл/г	0,53	0,49	0,50	0,56
Коэффициент трения, средн.	0,55	1,1	0,65	0,55
Износ за время опыта, мг	1,4	15	19,8	12,4

Численное значение фактора химического строения гетероцепных термопластов, влияющего на их трение, описывается как отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии межмолекулярного взаимодействия ( $E_{дисп.}/E_{ММВ}$ ). Этот параметр был обозначен как «коэффициент антифрикционности» ( $A_f$ , %). Любые изменения, касающиеся химического строения полимера, т.е. «коэффициента антифрикционности», влияют на величину силы трения, при этом, чем больше величина  $A_f$ , тем ниже сопротивление сдвиговым усилиям ( $F_{тр.}$ ):

$$A_f = E_{дисп.}/E_{ММВ} \quad (2)$$

$$A_f \sim \frac{1}{F_{тр.}} \quad (3)$$

### **Исследование трибохимического поведения частично-кристаллических полимеров (полиэфирэфиркетона и полифениленсульфида).**

С целью установления влияния химического строения на трибологические свойства частично-кристаллических полимеров ПЭЭК и ПФС ( $\alpha \sim 30$  %, согласно данным рентгено-структурного анализа) был применен расчетный метод для определения их «коэффициентов антифрикционности». ПЭЭК и ПФС характеризуются «коэффициентами антифрикционности», равными 92,7 и 91,04 % соотв. (табл. 4), что позволяет предположить пониженное значение коэффициентов трения этих полимеров.

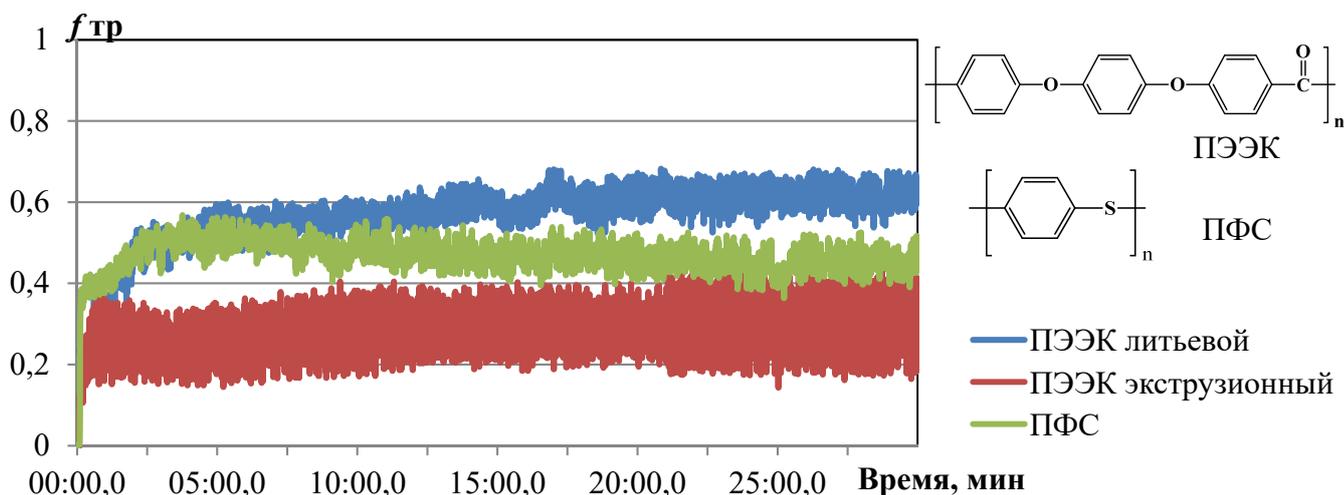


Рис. 7. Фрикционные зависимости ПЭЭК и ПФС

Исходя из результатов фрикционных испытаний, высокомолекулярный «экструзионный» ПЭЭК (ПТР = 2 г/10 мин, табл. 4), имеет лучшие трибологические параметры среди исследованных кристаллических полимеров, что подтверждает единую зависимость антифрикционных свойств от молекулярной массы для трибостабильных термопластов (рис. 7, табл. 4). ПЭЭК и ПФС имеют низкую трибохимическую активность – коэффициент трения этих полимеров стабилен в интервале температур до  $T_c$ , что подтверждено термофрикционными испытаниями. Трение «низкомолекулярных» ПЭЭК (ПТР = 10 г/10 мин) и ПФС (ПТР = 167 г/10 мин) характеризуется повышенным коэффициентом трения с невысокой амплитудой колебаний коэффициента трения.

Табл. 4. Расчетные составляющие энергии межмолекулярного взаимодействия для ПЭЭК и ПФС и экспериментальные трибологические показатели

Параметр	Полимер		
	ПЭЭК	ПЭЭК	ПФС
Общая энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	258		73,0
Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	235		66,5
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, ( $A_f$ , %)	92,7		91,04
ПТР, г/10 мин	10	2	167
Коэффициент трения, средн.	0,61	0,28	0,47
Износ за время опыта, мг	0,5	0	0,2

Причины пониженного значения коэффициента трения ПФС сравнительно с «низкомолекулярным» ПЭЭК были исследованы методом РФЭС (рис. 8). Анализ спектров S 2p и Fe 2p поверхности контр-тела после трения с ПФС позволил установить, что этот полимер в процессе трения проявляет эффект самосмазывания, который можно объяснить трибодеструкцией связи Ph-S и переносом частиц деструктированного полимера на контр-тело, где начинает формироваться тончайшая модифицированная поверхность. В дальнейшем процессе трения 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  $\approx 7\%$ . Этот процесс характеризуют спектры серы и железа, где выделены пики с энергией связи 168,54 эВ, и пик двухвалентного железа (710,01 эВ).

Эффект самосмазывания не может быть рассчитан и включен в «коэффициент антифрикционности». При оценке трибологических свойств этих полимеров требуется учитывать их особое поведение при трении.

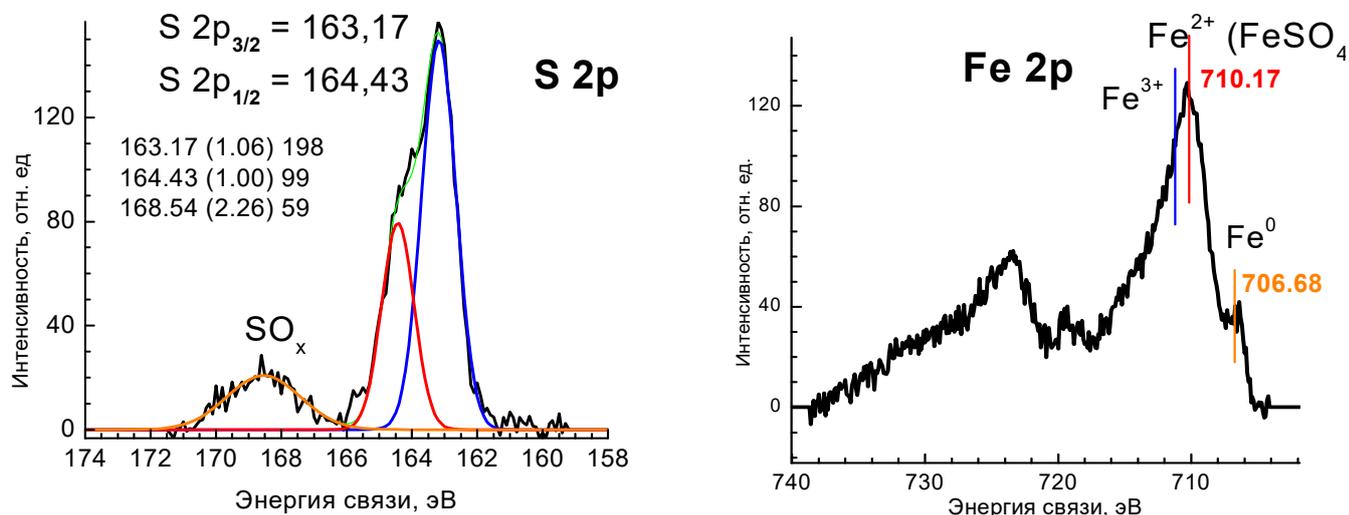


Рис. 8. Спектры S 2p (А) и Fe 2p (Б) поверхности стального контр-тела после трения с ПФС

**Влияние водородных связей в полимерах на их трибологические свойства.** Ранее на примере алифатических полимеров было показано, что трибохимическая активность существенно ухудшает трибологические показатели. Нами проведено исследование влияния трибохимической активности высококристаллических ароматических полимеров на их трибологические свойства. Изучены органопласты на основе феноло-формальдегидной смолы, армированных волокнами трибохимически активных полиарамидов («Nomex», «Kevlar») и трибостабильного полимера (полиоксадиазол – «Арселон»). Коэффициент трения ненаполненной фенолоформальдегидной смолы в первые 30-60 мин опыта составляет  $\sim 0,2-0,25$ , поэтому это связующее незначительно влияет на трибологические характеристики исследуемых органопластов.

Табл. 5. Расчетные данные энергии межмолекулярного взаимодействия полигетероариленов

Показатель	Волокно		
	«Nomex»	«Kevlar»	«Арселон»
Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	249	308	144
Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей к общей энергии, %	32,1	45,1	36,8
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, $A_f$ , %	67,9	54,9	63,2
Степень кристалличности, определенная методом рентгено-структурного анализа, %	61	95	74

Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия исследованных полигетероариленов позволил установить, что существенный вклад в Еммв вносят диполь-дипольное взаимодействие и

водородные связи, которые обуславливают высокие физико-механические показатели волокон на основе этих полимеров (табл. 5).

Среди исследованных композитов лучшими трибологическими свойствами обладают органопласты на основе полиоксадиазольных волокон (рис. 9, табл. 6).

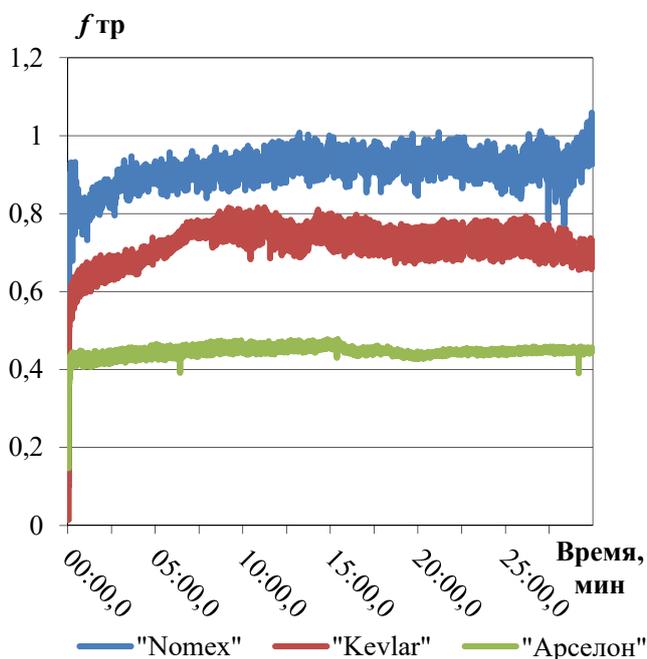


Рис. 9. Фрикционные зависимости фенолоформальдегидных композитов, содержащих различные типы органических волокон,  $P = 0,07$  МПа,  $v = 0,5$  м/с

Табл. 6. Трибологические свойства фенолоформальдегидных органопластов с различными органическими волокнами

Композит на основе ФФ-смолы		P = 0,07 МПа	
		Износ, мг	$f_{тр.}$ (средн.)
Волокна	«Nomex»	3,3	0,9
	«Kevlar»	3,1	0,7
	«Арселон»	1,1	0,45

Наличие водородных связей в структуре полиарамидов способствует формированию высокой степени кристалличности (табл. 5), но также приводит к высокой амплитуде колебаний коэффициента трения волокон в зоне фрикционного контакта. Из-за проходящей «перестройки» водородных связей полиарамидов в процессе трения происходит возрастание молекулярной составляющей силы трения, что

позволяет отнести эти полимеры к трибохимически активным.

Поскольку в звене макромолекулы полиоксадиазола отсутствуют реакционно-активные водородные связи, и общая энергия межмолекулярного взаимодействия включает только дисперсионное и диполь-дипольное взаимодействие, то трибодеструкционные процессы не сопровождаются физико-химическими процессами, такими как адгезия, т.е. понижена молекулярная составляющая силы трения. Как следствие, этот полимер можно отнести к трибостабильным.

**Исследование влияния кардовых групп на трение аморфных ПАЭК.** В работе впервые были исследованы трибологические свойства кардовых гомо- и со-ПАЭК различного химического строения, перспективных в качестве антифрикционных материалов (табл. 7).

Исходя из химического строения, данных температур размягчения пластометрических зависимостей (рис. 10) и расчетных данных механического сегмента (табл. 8), исследованные ПАЭК были разделены на «гомополимеры» ПАЭК и их сополимеры, условно «гибкоцепные», содержащие наряду с кардовыми группами фрагменты бисфенола А, «жесткоцепные», имеющие в своем строении кардовые группы различного химического строения.

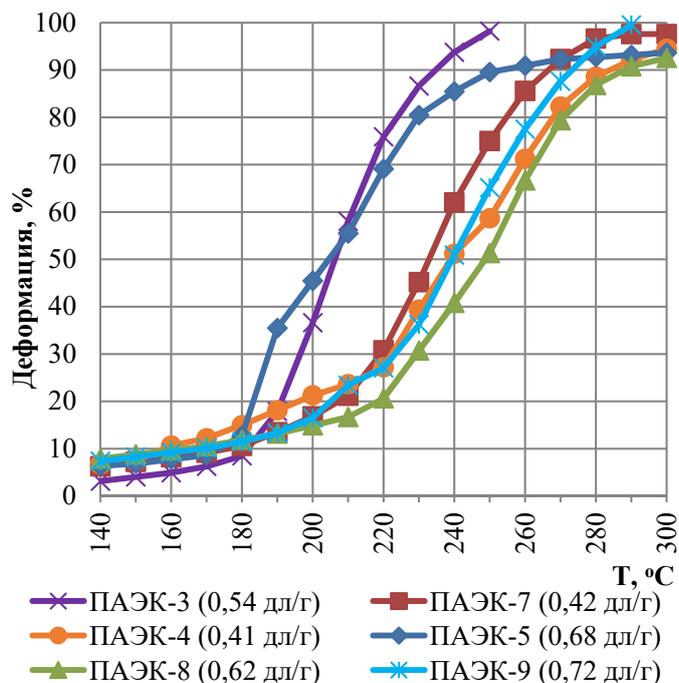


Рис. 10. Пластометрические зависимости исследованных кардовых гомо и со-ПАЭК

Из расчетных показателей механического сегмента сделан вывод, что для гомополимеров ПАЭК-4 и ПАЭК-9 достижение высокоэластического состояния наступает при более низком значении молекулярной массы, чем для «гибкоцепных» ПАЭК-3 и ПАЭК-5, и «жесткоцепных» ПАЭК-7 и ПАЭК-8, поэтому выявленные три группы кардовых полимеров были рассмотрены отдельно.

Для установления связи между химическим строением и трением кардовых ПАЭК использовали расчетные «коэффициенты антифрикционности» ПАЭК

(табл. 8). Для всех кардовых ПАЭК вклад энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия составляет более 79 %, что позволяет предполагать потенциальную возможность этих полимеров выступать в качестве антифрикционных материалов (табл. 8).

Табл. 7. Химическое строение исследованных кардовых гомо- и со-ПАЭК

Полимер	$\eta_{пр.}$ , дл/г	Формула ( $p/q = 0,5/0,5$ )
ПАЭК-3	0,54	
ПАЭК-4	0,41	
ПАЭК-5	0,68	
ПАЭК-7	0,42	
ПАЭК-8	0,62	
ПАЭК-9	0,72	

Табл. 8. Расчетные данные энергии межмолекулярного взаимодействия и трибологические свойства кардовых ПАЭК

Показатель	Гомо-ПАЭК		«Гибкоцепные» ПАЭК		«Жесткоцепные» ПАЭК		
	ПАЭК-4	ПАЭК-9	ПАЭК-3	ПАЭК-5	ПАЭК-7	ПАЭК-8	
$\eta_{пр.}$ , дл/г	0,41	0,72	0,54	0,68	0,42	0,62	
$T_{разм.}$ , °С	215	225	188	180	210	220	
$T_c$ , °С (расчетное значение)	217	228	202	192	222	221	
Механический сегмент, $\cdot 10^{-3}$ Да (расчетное значение)	401	337	449	391	464	485	
Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	618	531	530	520	575	605	
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, $A_f$ , %	84,4	79,8	79,7	83,2	82,2	84,4	
Коэффициент трения, средн.	P = 10 МПа	0,63	1,0	0,74	0,39	0,3	0,74
	P = 15 МПа	1,0	1,0	-	0,22	0,41	0,78
	P = 25 МПа	-	-	-	0,39	-	-
Износ, мг	P = 10 МПа	1,5	1,1	10	0	0,8	2,2
	P = 15 МПа	19,1	3,9	-	0	17	11,8
	P = 25 МПа	-	-	-	0,6	-	-

Трение кардовых полимеров было исследовано при контактных давлениях 10 и 15 МПа. Несмотря на высокий показатель «антифрикционности», кардовые гомо-ПАЭК имеют неудовлетворительные трибологические свойства, а именно, высокий коэффициент трения и значительный износ за время испытания (рис. 11). ПАЭК-4 работоспособен при давлении не выше P = 15 МПа, что может быть связано с низкой приведенной вязкостью этого полимера ( $\eta_{пр.} = 0,4$  дл/г).

У «гибкоцепных» сополимеров наблюдаются пониженные значения коэффициента трения. Так, для со-ПАЭК с фрагментами анилида фенолфталеина и бисфенола А, коэффициент трения составляет 0,4, а износ наблюдается только при давлении 25 МПа (ПАЭК-5, рис. 10Б). Замена бисфенола А на бисфенол АF в структуре ПАЭК-3 приводит к ухудшению трибологических свойств, вследствие чего образец разрушается при давлении P = 15 МПа в первые минуты опыта. Вероятно, такие изменения связаны с наличием электроотрицательных групп -CF<sub>3</sub>, что приводит к понижению дисперсионной составляющей энергии межмолекулярного взаимодействия и «коэффициента антифрикционности» относительно полимера с -CH<sub>3</sub> группами (ПАЭК-5).

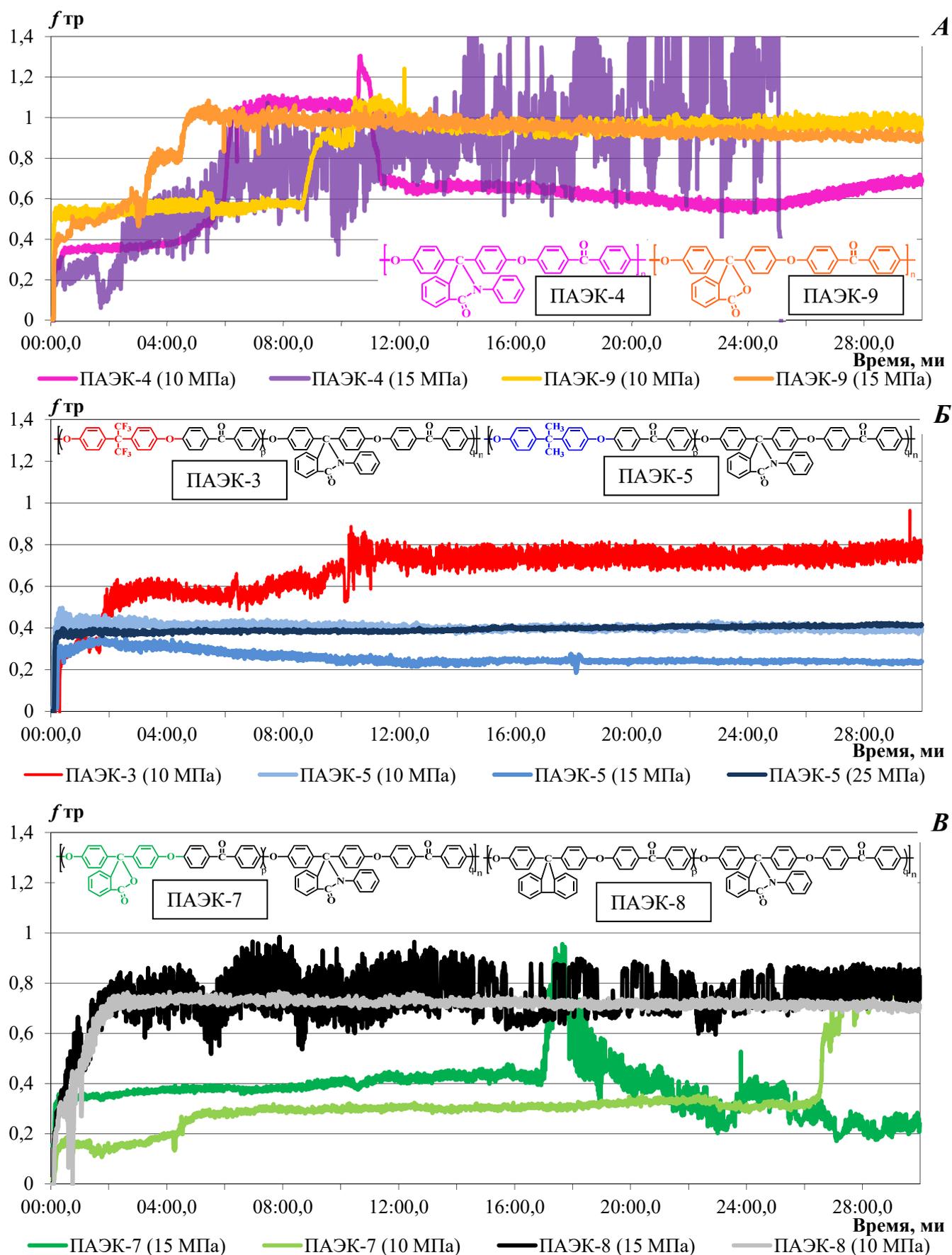


Рис. 11. Фрикционные зависимости кардовых ПАЭК:  
 А – гомополимеры ПАЭК-4, ПАЭК-9; Б – «гибкоцепные» ПАЭК-3, ПАЭК-5;  
 В – «жесткоцепные» ПАЭК-7, ПАЭК-8

Для «жесткоцепного» сополимера ПАЭК-8 коэффициент трения ниже (рис. 10В), чем у гомополимеров, его среднее значение составляет  $\sim 0,75$ . ПАЭК-7 ( $\eta_{пр} = 0,42$  дл/г), структура которого включает фталидные и фталимидиновые группы, имеет среднее значение коэффициента трения  $\approx 0,3$  при  $P = 10$  МПа. Повышение давления приводит к снижению продолжительности периода приработки материала на основе этого полимера, что, вероятно, связано с низкой приведенной вязкостью этого полимера, что также может обуславливать и низкое значение коэффициента трения.

Термофрикционное поведение всех кардовых ПАЭК характеризуется увеличением амплитуды колебаний коэффициента трения при температурах выше  $T_c$ , что связано с проходящими адгезионными процессами.

С целью установления причин повышенного износа (табл. 8) «жесткоцепных» ПАЭК по сравнению с «гибкоцепными», были проведены исследования состава поверхности «жесткоцепного» ПАЭК-8 методом РФЭС. Анализ динамики трибохимических процессов проведен исходя из фотоэлектронных спектров O 1s поверхности этого полимера до трения и после 30 мин трения.

В спектрах O 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). Исходя из химического строения, ПАЭК-5 и ПАЭК-8 имеют теоретическое соотношение групп NCO : C=O : C-O-C = 1:2:4.

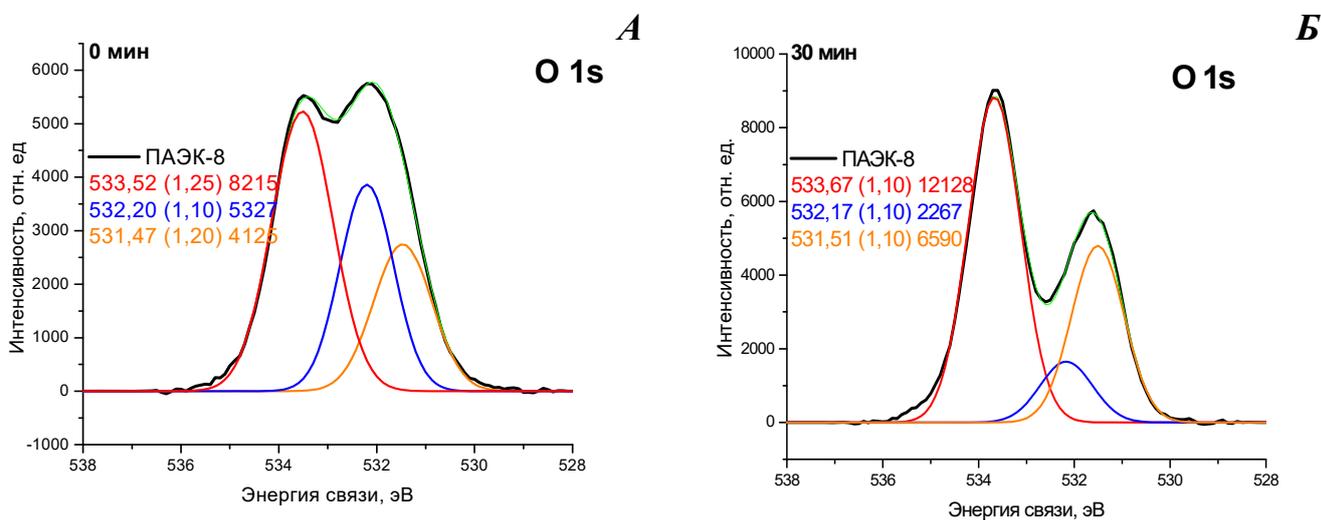


Рис. 12. Фотоэлектронные спектры O 1s поверхности «жесткоцепного» ПАЭК-8; А – поверхность до трения, Б – спустя 30 мин трения

Для поверхности ПАЭК-8, исходя из спектров O 1s, соотношение групп C-O-C и C=O близко к теоретическому, изменениям в процессе трения подвергается только количество NCO групп, которые могут относиться как к кардовой группе полимера, так и остаткам растворителя N,N-диметилацетамида, используемого при синтезе полимера. Трение в течение 30 мин приводит к

значительному уменьшению количества групп NCO, что, вероятно, связано с трибодеструкцией кардовой группы (рис. 12Б). Это позволяет утверждать, что наиболее вероятным трибохимическим процессом является деструкция кардовой группы ПАЭК, которая начинается с разрушения связи N-Ph во фрагменте анилида фенолфталеина.

Проведенные исследования кардовых ПАЭК позволили сделать вывод, что для достижения высоких трибологических показателей необходим учет кинетической жесткости полимерной цепи этих полимеров и сополимеров.

**Исследование влияния малых количеств кардовых групп на трибологические свойства сополимеров ПАЭК.** Поскольку большое количество кардовых групп в цепи (50% мол.) приводит к ухудшению трения сополимеров ПАЭК, для достижения лучших трибологических свойств были исследованы ПАЭК с малыми количествами кардовых групп в цепи (10, 15 и 25 % мол.).

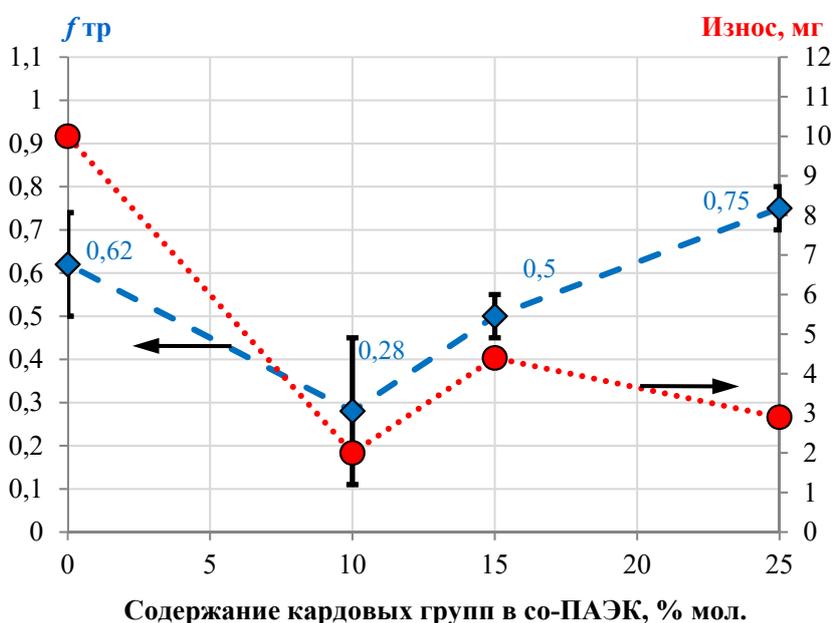


Рис. 13. Влияние количества кардовых групп в цепи со-ПАЭК на трибологические свойства сополимеров

Табл. 9. Данные энергии межмолекулярного взаимодействия и  $T_c$  прессованных ПАЭК с малым количеством кардовых групп

Полимер	Количество кардовых групп, мол. %	$\eta_{пр.}$ , дл/г	Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	Энергия дисперсионного взаимодействия, кДж/моль	Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, $A_f$ , %	$T_c$ , °С, по данным ДСК
ПАЭК-11	0	0,53	421	345	81,95	149
ПАЭК-10	10	0,70	441	363	82,28	169
ПАЭК-15	15	0,76	451	371	82,43	167
ПАЭК-25	25	0,70	470	389	82,72	178
ПАЭК-4	100	0,41	618	521	84,30	249

Результаты расчета энергии межмолекулярного взаимодействия серии синтезированных сополимеров ПАЭК показывают, что с увеличением количества кардовых групп показатель «коэффициента антифрикционности» также увеличивается (табл. 9).

У исследованных сополимеров ПАЭК наблюдается тенденция роста среднего значения коэффициента трения с ~0,28 до 0,75 (рис. 13).

Несмотря на пониженное значение коэффициента трения ( $f_{\text{тр.}} = 0,28$ ), ПАЭК-10 имеет высокую амплитуду колебаний, в то время как ПАЭК-15 имеет самую низкую амплитуду колебания коэффициента трения среди исследованных сополимеров.

Исходя из данных ДСК и термомеханических исследований (табл. 9), при увеличении количества кардовых групп происходит повышение температуры стеклования, однако для сополимера ПАЭК-10 наблюдается широкий интервал  $T_g$ , что влияет на амплитуду колебания коэффициента трения.

Методом исследования микротвердости показано, что поверхность ПАЭК с 10, 15 и 25 % мол. фталимидиновых групп обладает градиентом физико-механических свойств, наиболее выраженном для ПАЭК-10. Исследование поверхности до и после трения методами определения краевого угла смачивания и РФЭС позволило установить, что трение приводит к трибодеструкции кардовых групп, способствующих увеличению гидрофильности поверхности полимеров после трения.

### **Основные результаты и выводы**

1. Впервые показана закономерность связи трибологических показателей различных гетероцепных термостойких термопластов с их химическим строением.
2. Основными факторами, влияющими на антифрикционные свойства исследованных термопластов, являются молекулярная масса полимера и химическое строение мономерного звена. Показано, что повышение молекулярной массы способно улучшить трение аморфных и частично-кристаллических 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.

Список использованной литературы:

1. Крагельский И.В. Трение и износ. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров, т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный Мир, 1999. – 554 с.

Основное содержание работы изложено в следующих **публикациях**:

**Статьи в рецензируемых журналах:**

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

**Тезисы докладов:**

1. Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донсков Е.А., Панова М.О., Краснов А.П. Трибологические свойства новых полимеров, влияние молекулярной массы на трение // XI Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению 2016». – Москва, Россия. – 2016. – С. 46-47.
2. Краснов А.П., Буяев Д.И., Наумкин А.В., Горошков М.В. Новые полимеры и трибологические материалы на их основе // XI Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению 2016». – Москва, Россия. – 2016. – С. 128-129.
3. Шапошникова В.В., Горошков М.В., Донсков Е.А., Кропачев В.М., Краснов А.П., Салазкин С.Н., Саморядов А.В. Исследование свойств полиариленэфиркетонов, перспективных для применения в экстремальных условиях эксплуатации // 11-ая Всероссийская научная

- конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий». – Москва, Россия. –2016. – С. 41-45.
4. Краснов А.П., Аскадский А.А., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Горошков М.В., Наумкин А.В. Влияние молекулярной массы на трибологические свойства аморфных полиариленэфиркетонов // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2017). – Гомель, Беларусь. – 2017. – С. 9.
  5. Горошков М.В., Шапошникова В.В., Полунин С.В., Донсков Е.А. Кардовые полимеры как тепло- и термостойкие антифрикционные материалы и связующие // XII Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению 2018». – Москва, Россия. – 2018. – С. 139-142.
  6. Краснов А.П., Наумкин А.В., Горошков М.В. Антифрикционность и антифрикционные свойства термостойких термопластов // XII Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению 2018». – Москва, Россия. – 2018. – С. 259-261.
  7. Краснов А.П., Наумкин А.В., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Вклад «антифрикционности» в разработанную концепцию связи химического строения и трибологических свойств термостойких термопластов // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2019). – Гомель, Беларусь. – 2019. – С. 74.
  8. Краснов А.П., Шапошникова В.В., Горошков М.В., Салазкин С.Н., Аскадский А.А., Соловьева В.А., Наумкин А.В. Современные подходы к исследованию процесса трения термостойких термопластов // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия. – 2019. – С. 33.
  9. Горошков М.В., Шапошникова В.В., Наумкин А.В., Полунин С.В., Донсков Е.А., Краснов А.П. Термостойкие антифрикционные материалы на основе кардовых полимеров // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия. – 2019. – С. 84.