

А.Н. КАРАПЕТЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТРЕНИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

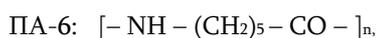
Методом масс-спектрометрии исследованы трибохимические процессы, происходящие в поверхностных слоях алифатических полиамидов. Показано, что интенсивность износа полиамидов зависит от скорости трибораспада, протекающего по α -метиленовой группе амидной связи. С увеличением гетероцепной характеристики уменьшается вероятность гомолитического распада связи $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ и повышается износостойкость материалов.

Ключевые слова: полимер, коэффициент трения, износостойкость, термо- и трибораспад.

Исследования, проведенные в области трибологии полимеров за последние несколько лет, показали, что существует функциональная взаимосвязь между важнейшими эксплуатационными характеристиками полимеров и трибохимическими процессами, протекающими в зоне фрикционного контакта. Установление закономерностей протекания этих процессов и разработка на их основе методов управления структурой и свойствами полимеров представляют большой научный интерес для целенаправленной разработки новых износостойких полимерных материалов [1-5].

Целью настоящей работы является исследование характера трибохимических процессов, протекающих при трении алифатических полиамидов.

Среди большого числа термопластичных полимеров, используемых в качестве связующих антифрикционных материалов, значительный интерес представляют алифатические полиамиды ПА-6 и ПА-66 ввиду их высоких показателей разрушающегося напряжения при растяжении и изгибе, стойкости к ударным нагрузкам и вибрационным воздействиям, устойчивости к агрессивным средам, структурные формулы которых имеют вид



В табл.1 показаны теплофизические свойства исследуемых полиамидов.

Таблица 1

Теплофизические свойства исследуемых полиамидов [6]

Материал	ГПЦ, %	ПЭК, кал/см ³	Н _р при 30 °С, МПа	Н _р при 75 °С, МПа	Температура плавления, °С
ПА-6	20	122,7	31	26	225
ПА-66	20	130,8	31	25	250
ПА-610	14	94,63	29	22	210
ПА-12	8	60,94	28	15	160

Алифатические полиамиды отличаются друг от друга строением элементарного звена макромолекулы, что, во-первых, обусловлено гетероцепной характеристикой (ГПЦ), т.е. соотношением амидных и метиленовых групп в звене (в мольных процентах) [7], во-вторых, расположением амидной связи, которая зависит от способа получения полимера. Как видно из табл. 1, хотя ПА-6 и ПА-66 имеют одинаковые значения ГПЦ и относительно близкие значения температур плавления и плотности энергии когезии (ПЭК), однако они отличаются строением звена. ПА-6 получают гидролитической полимеризацией ϵ -капролактама и характеризуются расположением звеньев "голова к хвосту", а ПА-66-поликонденсацией гексаметилендиамина с адипиновой кислотой с "зеркальным" чередованием элементарных звеньев, где амидная связь расположена "голова к голове" [6].

Известно [8-9], что существенное влияние на износостойкость и антифрикционные свойства алифатических полиамидов оказывают условия трения. В сочетании с относительно высоким коэффициентом трения и при более жестких условиях сухого трения ($PV \geq 2,0$ МПа²м/с) значительно ухудшаются трибологические характеристики полиамидов. Для сравнительной оценки трибологических свойств исследуемых полиамидов приведены обобщенные значения интенсивности изнашивания, коэффициента трения и поверхностной температуры от условия трения (табл.2).

Таблица 2

Трибологические свойства алифатических полиамидов [10-11]

Материал	Интенсивность изнашивания, I·10 ⁻⁹	Коэффициент трения, <i>f</i>	Температура на фрикционном контакте, ϑ , °С
ПА-6	12,2 / 46,5	0,24 / 0,30	90 / 100
ПА-66	10,5 / 45,3	0,28 / 0,34	100 / 125
ПА-610	18,5 / 60,4	0,32 / 0,40	100 / 125
ПА-12	24,2 / 73,5	0,36 / 0,46	110 / 130

В числителе указаны показатели испытания на машине трения СМТ-1 по схеме вал-частичный вкладыш ($P_n=1,91$ МПа, $V=0,78$ м/с, сталь 45, HRC 48...52, $R_a=1,25$ мкм), в знаменателе - на машине торцевого трения ИМ-58 ($P_n=0,2$ МПа и $V=1,7$ м/с, сталь 1Х13, HB 150...170, $R_a=1,25$ мкм)

Исследования показали, что строение звена алифатических полиамидов влияет на их трибологические характеристики. Однако количество амидных групп, приходящихся на

звено алифатической цепи, не объясняет однозначно изменение коэффициента трения и износа в рассматриваемом ряду полимеров. Для выяснения этого вопроса необходимо изучить влияние химического строения звена макромолекулы полиамидов на трибохимические превращения, протекающие в поверхностных слоях.

Анализируя трибологические свойства исследуемых полиамидов, следует указать, что особенности их трения обычно [12-13] связывают с наличием в звене макромолекулы –NH–CO– групп. С другой стороны, в работах [14-15] отмечалось, что в различного рода химических превращениях полиамидов, в том числе связанных с термовоздействием, значительная роль принадлежит не только амидной группе, но и α-метиленовой связи –NH–CH₂–.

Для изучения трибохимических процессов, происходящих в поверхностных слоях полиамидов ПА-6 и ПА-66, было произведено масс-спектрометрическое исследование этих слоев путем термического разложения в масс-спектрометре MS-30.

Масс-спектрометрический анализ продуктов деструкции, зарегистрированных в спектрах (табл.3 и рис.1), а также ранее полученные результаты [14-15] свидетельствуют о том, при повышенных температурах основным процессом, обуславливающим ухудшение трибологических свойств полиамидов, является термоокислительная деструкция, протекающая по свободно-радикальному механизму [16-17]. Наиболее чувствительными к термоокислению в полиамидах являются аморфные области, которые легко подвергаются энергетическим воздействиям [15].

Таблица 3

Продукты термо- и трибодеструкции ПА-6 и ПА-66

Ион, m/z	Структура соединения	
	ПА-6	ПА-66
30	[CH ₃ – CH ₃] ⁺	[CH ₃ – CH ₃] ⁺
41	[CH ₃ – C = N] ⁺	[CH ₃ – C = N] ⁺
42	[–N=C=O] ⁺	[–N=C=O] ⁺
43	[HN=C=O] ⁺	[HN=C=O] ⁺
55	[CH ₃ – CH ₂ – C = N] ⁺	[CH ₃ – CH ₂ – C = N] ⁺
56	[–(CH ₂) ₄] ⁺	[–(CH ₂) ₄] ⁺
84	-	[CH ₂ – CH ₂ –CH ₂ –N=C=O] ⁺
85	[CH ₃ – CH ₂ –CH ₂ – N=C=O] ⁺	-
111	[CH ₂ = CH– (CH ₂) ₃ –N=C=O] ⁺	-
113	[CH ₃ – (CH ₂) ₄ –N=C=O] ⁺	-
114	[NH ₂ – (CH ₂) ₅ – CO] ⁺	-
143	-	[CH ₃ –(CH ₂) ₂ –NH–CO–(CH ₂) ₃ – CH ₃] ⁺

Как видно из рис.1, процесс термораспада ПА-6 и ПА-66 происходит как бы двухступенчато, достигая максимумов выделения продуктов при температурах 200 °С (область предплавления) и 320...420 °С.

Молекулярный ион m/z 113 (табл.3) и соответствующий ему однозарядный ион m/z 114 являются довольно интенсивными пиками в спектре ПА-6, но легко фрагментируют под электронным ударом по связи $-C-C-$, что приводит к появлению в спектре наиболее интенсивных пиков m/z 30, 41, 42, 43, 55, 56, 84, 85.

Природа продукта с m/z 113, появляющегося в спектрах ПА-6 при 200 °С, может быть результатом двух параллельно протекающих процессов: при пиролизе - по механизму деполимеризации внутримолекулярно или при аминолизе и ацидолизе - по конечным звеньям, что приводит к образованию молекулярного иона m/z 113, либо гомолитического разрыва связи $-CH_2-NH-$, которая является самой непрочной в звене полиамида на основании квантомеханических расчетов, когда молекулу рассматривают в виде совокупности взаимодействующих связанных электронных пар [18].

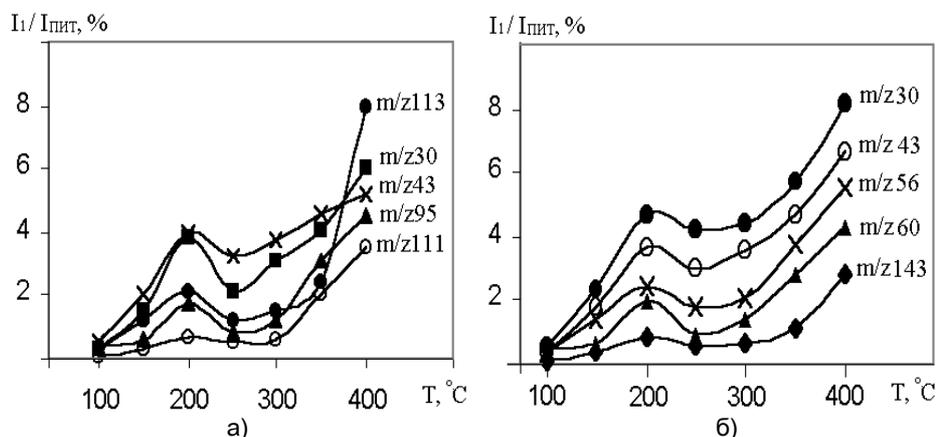


Рис.1. Влияние температуры на характер выделения основных продуктов деструкции полиамидов ПА-6 (а) и ПА-66 (б) в камере масс-спектрометра

Повышение температуры деструкции до 375...400 °С приводит к значительному увеличению скорости распада полимера. Полный ионный ток (ПИТ) повышается в три раза по сравнению с ПИТ при 200 °С. Основным продуктом деструкции в спектре ПА-6 является молекулярный ион m/z 113, большая часть выхода которого связана, видимо, с процессом деполимеризации [16]. Соответственно повышается и скорость выделения более мелких ионов m/z 30, 43, 95, 111 по сравнению с деструкцией при 200 °С.

Таким образом, при термодеструкции ПА-6 наблюдаются параллельно протекающие процессы, связанные как с расщеплением амидной связи, т.е. с деполимеризацией и гидролизом, так и с гомолитическим распадом энергетически слабой связи $-NH-CH_2-$.

Для выявления природы трибохимических процессов, происходящих в поверхностных слоях полиамидов, было проведено исследование образцов на установке, размещенной вблизи области ионизации [19].

Результаты исследования процесса трения образцов в течение 30 мин непосредственно в камере масс-спектрометра свидетельствуют о протекании активных трибохимических

процессов, приводящих к значительному выделению продуктов деструкции. Набор продуктов аналогичен по составу продуктам термораспада (табл.3), что свидетельствует о сходной природе данных процессов. Однако процесс выделения основных продуктов при трибораспаде и их соотношение имеют ряд существенных отличий по сравнению с процессом термораспада.

При общей оценке характера трибораспада исследуемых полиамидов следует отметить, что для каждого из них можно выявить временный период начала максимального выделения продуктов деструкции, образовавшихся при трении. Для ПА-12 этот период составляет 9 мин от начала процесса трения, для ПА-610 - 10 мин, ПА-6 - 15 мин, ПА-66 - 16 мин. С другой стороны, при анализе трибологических характеристик (табл.2) можно заметить, что износостойкость исследуемых полиамидов возрастает в том же ряду ПА-12, ПА-610, ПА-6, ПА-66. Наблюдаемая корреляция свидетельствует о том, что износостойкость полиамидов с различной молекулярной структурой зависит от интенсивности трибодеструкции.

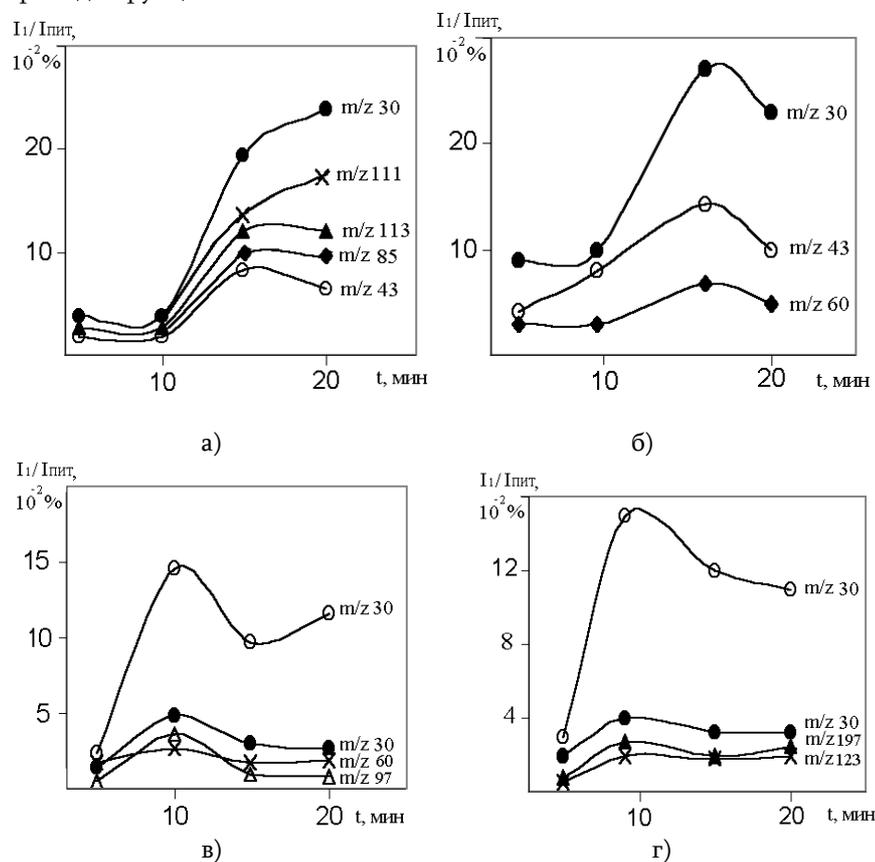


Рис. 2. Выделение основных продуктов трибодеструкции при трении образцов из ПА-6 (а), ПА-66 (б), ПА-610 (в) и ПА-12 (г) в камере масс-спектрометра

Начальный период трения для ПА-6 и ПА-66 характеризуется незначительной скоростью выделения продуктов трибораспада. Начиная с 10 мин трения интенсивность процесса увеличивается. Скорость образования иона m/z 113 и продукта его фрагментации m/z 85 после достижения максимальной величины стабилизируется. После 10 мин трения

неуклонно нарастает скорость образования алифатического осколка m/z 30. Накопление его в газовой фазе нельзя приписать целиком фрагментации крупных продуктов, например, m/z 113, 85, поскольку характер их образования несимбиотичен характеру образования иона m/z 30. Это свидетельствует о том, что в числе первичных актов при трибохимических превращениях может иметь место распад алифатической цепи $-C-C-$.

Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от процесса термораспада, где интенсивность выделения иона m/z 111 значительно ниже интенсивности выделения m/z 113 и продуктов его фрагментации, при трении образование продукта m/z 111 заметно возрастает, особенно после 15 *мин* трения. Одновременно наблюдается стабилизация скорости выделения фрагмента m/z 113 и увеличение интенсивности образования продукта m/z 42, являющегося фрагментом m/z 111.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при трибодеструкции ПА-6, в отличие от термодеструкции, наблюдается усиление вероятности распада алифатической цепи и возрастание интенсивности трибораспада по механизму гомолитического распада связи $-NH-CH_2-$ с образованием азотсодержащих продуктов.

При анализе данных трибодеструкции полиамидов можно отметить, что общим характерным фактором для них является наличие в спектрах азотсодержащих ионов, соответствующих структурам с группами $-N=C=O$ и $-C=N$. Вероятно, это связано с наличием в полиамидах амидной и метиленовых групп. Появление этих продуктов объясняется гомолитическим распадом связи $-NH-CH_2-$. Дальнейшая их фрагментация под электронным ударом протекает, видимо, по алифатическому хвосту осколка, и поэтому во всех случаях отмечается наличие интенсивных низкомолекулярных ионов, содержащих азот, например, m/z 43, и низкомолекулярных алифатических ионов, например, m/z 30. Если рассмотреть соотношение вышеуказанных ионов и сопоставить их между собой по "валовому" выходу за весь период процесса, то получим: 4,13 (ПА-12), 3,13 (ПА-610), 0,6 (ПА-6), 0,54 (ПА-66). При сопоставлении интенсивности изнашивания исследуемых полиамидов и соотношения $\sum I_{m/z43} / \sum I_{m/z30}$ (табл. 4) видно, что трибораспад, сопровождающийся преобладающим количеством азотсодержащих фрагментов в общей доле выделявшихся продуктов, приводит к понижению износостойкости полиамидов, т.е. трибоустойчивость звена алифатического полиамида зависит от интенсивности гомолитического распада связи $-NH-CH_2-$.

Гетероцепная характеристика, износостойкость и трибораспад алифатических полиамидов

Материал	ГЦП, %	Интенсивность изнашивания, $I \cdot 10^{-9}$	$\frac{\sum Im/z43}{\sum Im/z30}$
ПА-12	8	24,2 / 73,5	4,13
ПА-610	14	18,5 / 60,4	3,13
ПА-6	20	12,2 / 46,5	0,6
ПА-66	20	10,5 / 45,3	0,54

Таким образом, проведенные исследования показали, что интенсивность износа алифатических полиамидов зависит от скорости распада, протекающего по метиленовой группе амидной связи. По мере уменьшения количества метиленовых групп между амидными группами, т.е. с увеличением ГЦП характеристики, уменьшается вероятность гомолитического распада $-NH-CH_2-$ и повышается износостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Погосян А.К., Карапетян А.Н., Трохова С.Ш. Исследование трибохимических превращений при трении сополимера формальдегида с 1,3-диоксоланом // Трение и износ.-1988.-Т. 9, № 5.- С.773-778.
2. Pogosian A.K., Karapetyan A. N., Oganesyanyan K.V. Tribochemical processes and wear of composite polymer materials // Proc. of Inter. Conf. Wear of Materials.-1989. Denver, USA.-Vol.2. - P.521-528.
3. Грибова И.А., Краснов А.П., Чумаевская А.Н. Химическое строение полимеров и трибохимические превращения в полимерах и наполненных системах // Трение и износ.- 1997.- Т.18, N2.- С. 258-279.
4. Карапетян А.Н. Трибохимические процессы и антифрикционные свойства композиционных полимерных материалов: Тематический сб. науч. трудов/ ГИУА.- Ереван, 2002. - Т.1.-С.199 - 200.
5. Pogosian A., Karapetyan A., Hovhannisyan K. Study of Physico-Chemical Modification Process of Heterochained Polymers by the Fillers Minerals // Tribologia (Poland).-2004.- № 1.(193).-P.63-73.
6. Коршак В.В. Технология пластических масс.- М.: Химия, 1985.-500 с.
7. Коршак В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетероцепные полиамиды.-М.: Наука, 1962.-523 с.
8. Холодилов О.В. Влияние эксплуатационного режима на трение термопластов // Трение и износ.- 1985.-Т.5, N.4.-С.678-682.
9. Холодилов О.В. Влияние скорости скольжения на особенности изнашивания термопластов // Трение и износ.-1984. -Т.5, N.3.-С.431-436.
10. Карапетян А.Н. Триботехнические свойства самосмазывающихся композитов на основе гетероцепных полимеров // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. – 2004.-Т.57, N.1.-С.58-61.
11. Триботехнические свойства антифрикционных самосмазывающихся пластмасс: Обзор. информ / Под ред. Г.В. Сагалаева, Н.Л. Шембель. -М.: Изд. стандартов, 1982. – 62 с.
12. Билик Ш.М., Донский В.И., Чернасская П.М. Строение полимеров и их коэффициенты трения по стали: ДАН СССР.-1970.-Т.195, N.5.-С.1069-1071.
13. Лапшин В.В., Андреева Т.И. Влияние молекулярного строения полимеров на коэффициент трения и износостойкость // Пластические массы.-1983.- N.4-С.19-20.
14. Коршак В.В., Грибова И.А., Фрунзе Т.М. и др. Исследование трения поликапроамида различной структуры // Трение и износ.- 1982.-Т.3, N.4.- С.621-625.

15. **Коршак В.В., Грибова И.А., Гуреева Г.И.** и др. Исследование трения сополимеров ϵ -капролактама с ϵ -додекалактамом // Трение и износ.- 1983.-Т.4, N.6.- С.965-971.
16. **Коварская Б.М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И.И.** Термическая стабильность гетероцепных полимеров.-М.: Химия, 1977.-264с.
17. **Левантовская И.И.** Старение и стабилизация полиамидов. - В кн.: Старение и стабилизация полимеров.-М.: Наука, 1964.- С.197-236.
18. **Тождаев С.Х., Борисов Ю.С.** Расчет энергетических характеристик молекул методом взаимодействующих связей // Изв. АН СССР. Сер. Химия.-1988.- N.7.- С.1680-1683.
19. **Некрасов Ю.С., Жохов В.Е., Адерица В.Н.** Установка для исследования трибохимических процессов в жесткоцепных полимерах методом масс-спектрометрии // Трение и износ.- 1983.- Т.4, N.1.- С.147-150.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 12.11.2003.

Ա.Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

ՇՓԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ՊՈԼԻԱՄԻԴՆԵՐԻ ՇՓՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Մասս-սպեկտրոմետրիայի մեթոդով ուսումնասիրված են ալիֆատիկ պոլիամիդների շփման ժամանակ մակերևութային շերտերում ընթացող շփաքիմիական պրոցեսները: Ցույց է տրված, որ պոլիամիդների մաշման ինտենսիվությունը կախված է շփակազմալուծման արագությունից, որն ընթանում է ամիդային կապի α -մեթիլային խմբով: Հետերոցիկլիկ բնութագրի աճման դեպքում փոքրանում է $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ կապի հոմոլիտիկ կազմալուծման հավանականությունը և մեծանում է նյութերի մաշակայունությունը:

A.N. KARAPETYAN

STUDY OF TRIBOCHEMICAL PROCESSES OF ALIPHATIC POLYAMID FRICTION

The tribochemical processes in superficial layers of aliphatic polyamids by the mass-spectrometric method are investigated. It is testified that the wear intensity of polyamids depends on the tribodisintegration speed, running by α -methylene group of the amide bond. With increasing the heterochained characteristics the probability of homolytic disintegration of the bond $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ is decreased and the wear resistance of materials is increased.