

А.Н. КАРАПЕТЯН, К.В. ОГАНЕСЯН, Н.Г. МЕЛИКСЕТАН,  
В.В. САРОЯН

### ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проведено исследование деформационного поведения модифицированных гетероцепных полимеров. Показано, что структурная перестройка в гетероцепных полимерах в процессе их модифицирования минеральными наполнителями существенным образом влияет на деформационное поведение и прочностные характеристики полученных композитов. Исследованием механической релаксации модифицированных гетероцепных полимеров в области малых деформаций ( $\epsilon = 1...4\%$ ) установлена концентрационная зависимость величины напряжений и релаксационного модуля, а также выявлено повышение (в 1,5...2 раза) упругих свойств по сравнению с исходными полимерами, что обусловлено наличием межмолекулярной частично сшитой структуры.

**Ключевые слова:** полимер, минеральный наполнитель, механическая релаксация, деформация.

**Введение.** В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что для увеличения ресурса работы узлов трения приборов, машин и механизмов необходимо создавать новые антифрикционные композиционные материалы с требуемыми свойствами на основе термопластичных полимеров с развитой сырьевой базой, например, на основе многотоннажно выпускаемых гетероцепных полимеров [1-5].

Следует отметить, что надежная и эффективная эксплуатация различных узлов трения в значительной степени определяется не только трибологическими, но и деформационно-прочностными свойствами полимерных материалов. Характерной особенностью механических свойств полимеров является, как известно, релаксационный характер процессов, протекающих при воздействии внешних силовых полей. Образование межмолекулярных химических связей в полимерах обуславливает существенные изменения их прочностных, теплофизических и других свойств и оказывает непосредственное влияние на деформационное поведение. Изучение процессов механической релаксации позволяет качественно оценить влияние структурных превращений на свойства гетероцепных полимеров в процессе их наполнения модифицированными армянскими наполнителями.

**Цель работы** – изучение особенностей деформационно-прочностных свойств гетероцепных полимеров, наполненных новыми видами минеральных

ингредиентов (травертин, мрамор, бентонит), модифицированных фторсодержащими олигомерами.

**Методика испытаний.** Для получения композиционных самосмазывающихся полимерных материалов (**КСПМ**) в качестве связующих были использованы: сополимер формальдегида с диоксолоном (**СФД**), полиамиды 6 и 66 (**ПА-6**, **ПА-66**) и полифениленоксид (**ПФО**), в качестве наполнителей – армянские минеральные наполнители, такие как травертин, мрамор и бентонит, предварительно термообработанные и модифицированные, а в качестве модификаторов - обладающие смазывающей способностью фторсодержащие олигомеры, так называемые фторалканы (**ФА**), общей формулы  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ , где  $n=7\ldots 14$ .

Используемые **ФА** -  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ –1-гидро-12-хлорперфтордекан - являются отходами при синтезе политетрафторэтилена с  $T_{\text{пл}} = 65\ldots 67^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 80\ldots 174^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,67\ldots 1,72 \text{ г/см}^3$  и молекулярной массой 316,5...596,5 [5].

Модификация заключалась в том, что термообработанный порошок минерального наполнителя смешивался в эксцентриковой вибромельнице совместно с **ФА**. Преимуществами используемых **ФА** по сравнению с другими модификаторами являются: высокая температура разложения в сочетании с технологичностью, хорошая растворимость в органических растворителях, возможность получения мелкодисперсного продукта при измельчении, хорошие антифрикционные свойства, а также способность снижать адгезионную составляющую силы трения в условиях механовоздействия.

Термообработка минеральных наполнителей проводилась при температурах  $450\ldots 500^\circ\text{C}$  от 8 до 10 час. Используемые наполнители являются дешевым и широкораспространенным сырьем в Армении, а фторалканы – отходами производств химических предприятий республики.

Кинетику образования сшитой структуры в процессе формирования материалов исследовали методами золь-гель и дилатометрического анализов. В качестве растворителей применялись гексафторацетонгидрат (для **СФД**, **СТД**), муравьиная кислота (для **ПА6**, **ПА66**) и хлороформ (для **ПФО**). Относительную вязкость растворимой части наполненных материалов при температуре  $20^\circ\text{C}$  (0,5%-ный раствор полимера в 95%-ном растворителе) и содержание гелевой фракции определяли методом экстрагирования 95%-ным растворителем.

Исследование релаксации напряжения исходных и наполненных гетероцепных полимеров проводилось в условиях одноосного растяжения с помощью микрорелаксометра РП-1. Базовая длина образцов составляла 10 мм. Испытания проводились при постоянных относительных деформациях растяжения

(1, 2 и 4%) со скоростью 1,25...5 К/мин в широком температурном интервале 298...413 К.

Деформационные и дилатометрические свойства материалов в условиях теплового воздействия исследовались методом термомеханического анализа (ТМА) на установке УИП-70М.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Как было установлено [6-8], при совместном вибросмешении минеральных наполнителей с ФА происходит разрыв С-С связей фторалкановой цепи с возникновением продуктов радикального типа, который распределяется монослоями по поверхности минералов в виде привитого слоя, где атомы хлора расположены в основном по его периферии. Разработан новый модифицированный армянский минеральный наполнитель (**МАНН**), обладающий повышенными смазывающими и адгезионными свойствами. Показано, что **МАНН** оказывает положительное влияние на триботехнические и технологические свойства гетероцепных полимеров, значительно повышая их износостойкость и снижая величину коэффициента трения в условиях исследованных нагрузок и скоростей ( $PV < 2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$ ), а также повышая технологическую точность деталей. В связи с этим важной задачей являлось изучение влияния **МАНН** на деформационное поведение и прочностные характеристики полученных композитов.

Результаты исследования релаксирующего напряжения в исходных и модифицированных полимерах приведены на рис. 1 и 2. Из полученных данных временной зависимости релаксационного напряжения видно, что расположение релаксационных кривых для исходных и модифицированных образцов меняется в разной степени, в зависимости от величины задаваемой деформации и температуры опыта. Влияние концентрации **МАНН** в полимерах на процессы механической релаксации имеет не линейный, а более сложный характер. При изучении зависимости величины максимальных начальных напряжений, возникающих в момент развития задаваемой деформации, от содержания **МАНН** обнаружено наличие четко выраженного минимума в области 2...3 вес.% (рис. 3). С повышением содержания **МАНН** величина напряжения резко возрастает и превышает в 1,5...2,0 раза соответствующие показатели для исходных полимеров. Подобные эффекты отмечаются и при исследовании ПА66 и ПФО.

Значительное увеличение жесткости наполненных гетероцепных полимеров вследствие межмолекулярной химической сшивки обуславливает более высокие показатели релаксационного модуля ( $E_p$ ) в образцах композитов по сравнению с исходными полимерами. Так, например, величина  $E_p$ , вычисленная из соотношения релаксирующего напряжения к заданной деформации, для

образцов состава ПА-6 + 20 вес.% МАН при деформации 4% через 6 мин после начала эксперимента составляет 120 МПа, а для исходного ПА-6 в аналогичных условиях -  $E_p = 70$  МПа (рис. 4). С повышением температуры разница в величинах  $E_p$  исходных и наполненных гетероцепных полимеров возрастает вследствие более интенсивного снижения модулей исходных полимеров.

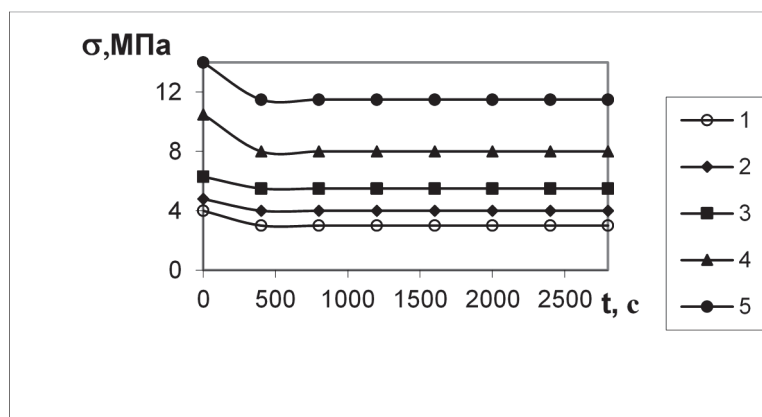


Рис.1. Зависимости релаксационного напряжения исходного и наполненного полиамида 6 при  $\varepsilon = 2\%$ : 1 - ПА6, 2 - ПА6+5 вес.% МАН, 3 - ПА6+10 вес.% МАН, 4 - ПА6+20 вес.% МАН, 5 - ПА6+30 вес.% МАН

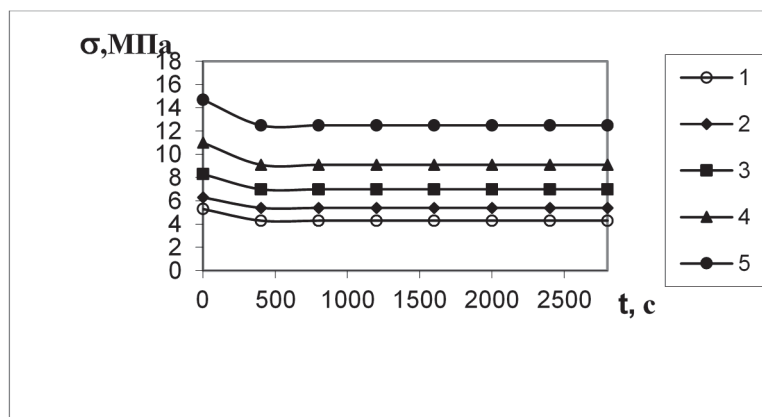


Рис.2. Зависимости релаксационного напряжения исходного и наполненного полиамида 6 при  $\varepsilon = 4\%$ : 1 - ПА6, 2 - ПА6+5 вес.% МАН, 3 - ПА6+10 вес.% МАН, 4 - ПА6+20 вес.% МАН, 5 - ПА6+30 вес.% МАН

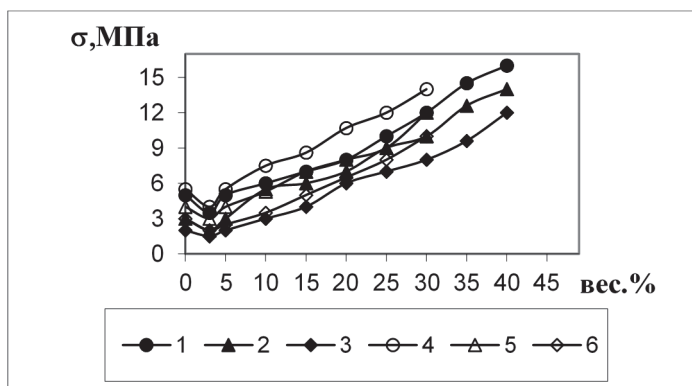


Рис.3. Зависимости начальных напряжений от содержания **МАНН** для СФД (1,2,3) и ПА6 (4,5,6) при деформациях: 1 -  $\varepsilon = 4\%$ ; 2 -  $\varepsilon = 2\%$ ; 3 -  $\varepsilon = 1\%$

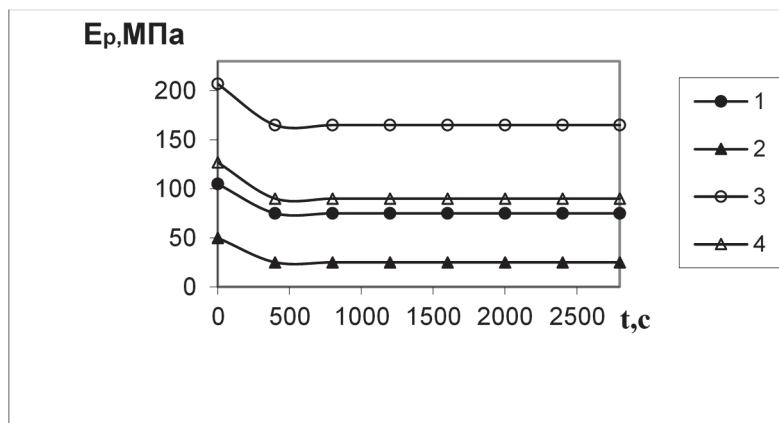


Рис.4. Зависимости релаксационного модуля исходного ПА6 (1, 2) и ПА6+10 вес% (3, 4) при  $T = 293\text{ K}$  (1, 3) и  $T = 413\text{ K}$  (2, 4)

С целью изучения особенностей деформационного поведения наполненных гетероцепных полимеров на установке УИП-70М проводились исследования по определению характера термомеханических кривых методом ТМА в режиме периодического нагружения с постоянной составляющей. Полученные результаты ТМА свидетельствуют о существенных изменениях деформационного поведения гетероцепных полимеров в зависимости от степени наполнения. Для исходных материалов, например СФД и ПА6, получена типичная для аморфно-кристаллических полимеров зависимость ТМА (рис. 5), характеризующаяся переходом в области плавления кристаллической фазы от упругого деформирования к вязкому течению под нагрузкой. Наличие в образцах сетчатой структуры обуславливает появление области высокоэластического деформирования, выражающейся на кривой ТМА в виде почти гори-

горизонтальной площадки, температурные пределы и расположение которой зависят от количества МАМН. Введение МАМН до 5 вес.% не оказывает существенного влияния на характер кривых ТМА, а с увеличением наполнения более 5 вес.% наблюдается изменение характера деформируемости, что выражается сдвигом области высокоэластических деформаций постепенно в сторону более высоких температур.

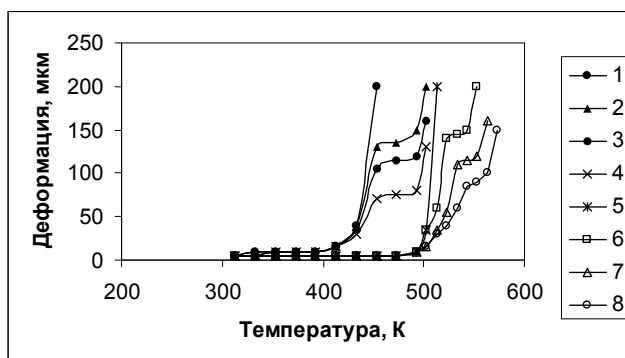


Рис.5. Термомеханические кривые сополимера СФД (1) и ПА6 (5) с различным содержанием МАМН: 2 - СФД+5 вес.%, 3 - СФД+20 вес.%, 4 - СФД+40 вес.%, 6 - ПА6+5 вес.%, 7 - ПА6+20 вес.%, 8 - ПА6+30 вес.%

Результаты дилатометрических исследований показывают, что коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) наполненных полимеров, например для СФД и ПА6, имеет соответственно величины  $8...13 \cdot 10^{-5}$  и  $6...11 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , которые слабо изменяются в широком температурном интервале 313...433 K (рис. 6). КЛТР исходных полимеров в указанной температурной области возрастает в 2,0...2,5 раза. Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию КЛТР исходных полимеров, что сопровождается началом плавления кристаллической фазы.

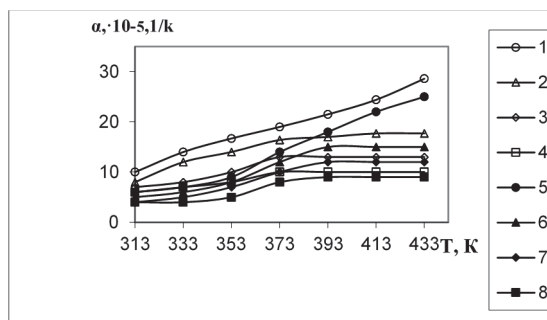


Рис. 6. Температурная зависимость величины КЛТР для материалов СФД (1) и ПА6 (5) с различным содержанием МАМН: 2 - СФД+10 вес.%, 3 - СФД+20 вес.%, 4 - СФД+40 вес.%, 6 - ПА6+10 вес.%, 7 - ПА6+20 вес.%, 8 - ПА6+30 вес.%

**Закключение.** Таким образом, показано, что структурная перестройка в гетероцепных полимерах в процессе их модифицирования МАМН существенным образом влияет на деформационное поведение и прочностные характеристики полученных композитов. Исследованием механической релаксации модифицированных гетероцепных полимеров в области малых деформаций ( $\epsilon = 1...4\%$ ) установлена концентрационная зависимость величины напряжений и релаксационного модуля, а также выявлено повышение (в 1,5...2 раза) упругих свойств по сравнению с исходными полимерами, что обусловлено наличием межмолекулярной химической сшивки. Методом ТМА установлено появление температурной области высокоэластического деформирования наполненных полимеров при содержании 5...40 *вес. %* МАМН, что обусловлено наличием межмолекулярной частично-сшитой структуры.

*Работа выполнена в рамках научной темы “Создание и исследование деталей машин и композиционных материалов на полимерной основе с использованием местного сырья и минералов” базовой проблемной лаборатории по трибологии НПУА за 2018г. при финансовой поддержке Комитета по науке МОН РА.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трение и износ материалов на основе полимеров / **В.А. Белый, А.И. Свириденко и др.** - Минск: Наука и техника, 1976. - 431 с.
2. Полимеры в узлах трения и механизмов: Справочник / Под ред. **А.В. Чичинадзе.** -М.: Машиностроение, 1980. - 208 с.
3. **Погосян А.К.** Трение и износ наполненных полимерных материалов. - М.: Наука, 1977. - 138 с.
4. Триботехнические свойства антифрикционных самосмазывающихся пластмасс: Обзор. информ / Под ред. Г.В. Сагалаева, Н.Л. Шембель. - М.: Изд-во стандартов.- 1982.- 62 с.
5. Алифатические фторсодержащие соединения / **А. Ловлейс, А. Роуч** и др.; Пер. с англ.- М.: Иностранная литература, 1961. - 336 с.
6. Антифрикционные композиционные полимерные материалы на основе СФД / **А.К. Погосян, К.В. Оганесян, А.Н. Карапетян и др.** // Трение и износ.-1998 (19). - N1. - С. 34-45.
7. **Pogolian A.K., Karapetyan A.N., Hovhannisyan K.V.** Study of physico-chemical Modification of Heterochained Polymers with Armenian Minerals // TRIBOLOGIA. – 2004. - N1. – P. 63-73.
8. Исследование структуры и свойств модифицированных армянских минералов для полимерных композитов / **А.Н. Карапетян, И.А. Грибова, А.П. Краснов и др.** // Трение и износ. – 2007. – Т.28, № 6. – С. 621-626.

Национальный политехнический университет Армении. Материал поступил в редакцию 19.04.2019.

Ա.Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Կ.Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ն.Գ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ,  
Վ.Վ. ՍԱՐՈՅԱՆ

ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԴԵՖՈՐՄԱՑԻՈՆ  
ՎԻՃԱԿԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ցույց է տրված, որ հետերոցիկլային պոլիմերների՝ հանքային լցանյութերով մոդիֆիկացիան զգալիորեն ազդում է ստացված կոմպոզիտների դեֆորմացիոն բնութագրերի վրա: Մոդիֆիկացված հետերոցիկլային պոլիմերների մեխանիկական ռելաքսացիայի ուսումնասիրությունը փոքր դեֆորմացիաների տիրույթում ( $\epsilon=1\ldots 4\%$ ) հաստատում է լարման և ռելաքսացիոն մոդուլի կախվածությունը լցնման կոնցենտրացիայից, ինչպես նաև առաձգական բնութագրերի մեծացումը (1,5...2 անգամ)՝ նախնական պոլիմերների հետ համեմատած, որը պայմանավորված է միջմոլեկուլային մասնակի ցանցային կառուցվածքով:

*Առանցքային բառեր.* պոլիմեր, հանքային լցանյութ, մեխանիկական ռելաքսացիա, դեֆորմացում:

A.N. KARAPETYAN, K.V. HOVHANNISYAN, N.G. MELIKSETYAN,  
W.V. SAROYAN

STUDYING THE DEFORMATION BEHAVIOUR OF MODIFIED  
HETEROCHAIN POLYMERS

The deformation behaviour of modified heterochain polymers is investigated. It is shown that the restructuring in heterochain polymers in the process of their modification with mineral fillers significantly affects the deformation behaviour and the strength characteristics of the obtained composites. By studying the mechanical relaxation of modified heterochain polymers within small deformations ( $\epsilon = 1\ldots 4\%$ ), the concentration dependence of the magnitude of stresses and relaxation modulus is determined, as well as an increase (1.5 ... 2 times) of the elastic properties compared with the initial polymers due to the presence of an intermolecular partially cross-linked structure is revealed.

**Keywords:** polymer, mineral filler, mechanical relaxation, deformation.