

Ա.Կ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա.Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Կ.Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

ՀԱԿԱՇՓԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՇՓԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հակաշփական պոլիմերային նյութերի շփման ընթացքում մակերևութային շերտերում ընթացող շփաքիմիական պրոցեսների վերլուծությամբ հաստատված է, որ դրանց ջերմա- և շփակազմալուծումն ընթանում է հիմնականում միամոլեկուլային մասնիկների առաջացմամբ, որոնք պոլիմերների շղթայում սպապոլիմերացման կամ ցածրամոլեկուլային բեկորների արդյունք են, ինչն ուժգնանում է սահքի արագության աճի հետ մեկտեղ:

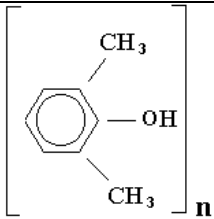
Առանցքային բառեր. պոլիմեր, շփաքիմիական պրոցես, ջերմա- և շփակազմալուծում, մաշակայունություն:

Պոլիմերային նյութերի շփագիտության բնագավառում կատարված հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ գոյություն ունի ֆունկցիոնալ փոխադարձ կապ պոլիմերների կարևորագույն շահագործման բնութագրերի և մակերևութային շփահպման տեղամասում ընթացող շփաքիմիական պրոցեսների միջև: Այդ պրոցեսների օրինաչափությունների բացահայտումն ու դրանց հիման վրա պոլիմերների կառուցվածքի և հատկությունների կառավարման մեթոդների զարգացումը գիտական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ժամանակակից մաշակայուն հակաշփական կոմպոզիտային պոլիմերային նյութերի նպատակային մշակման տեսանկյունից [1-4]:

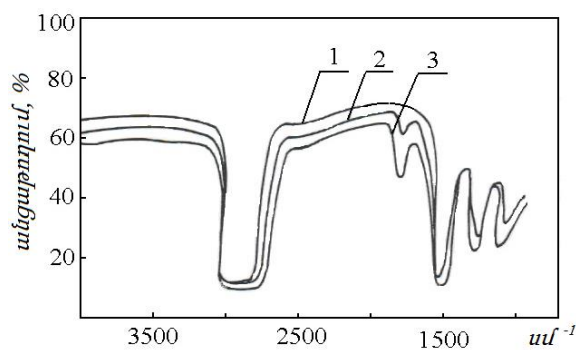
Որպես հետազոտման առարկա ընտրվել են հետևյալ ջերմապլաստիկ հակաշփական պոլիմերային նյութերը (աղ.1), որոնք արտադրվում են մեծ քանակներով և ունեն լայն կիրառություն մեքենաշինության ու սարքաշինության մեջ որպես սահքի առանցքակալներ, փոքրամոդուլ ատամնանիվներ, ուղղորդիչներ և այլն:

Պոլիմերային նյութերի մակերևութային շերտերում ընթացող շփաքիմիական պրոցեսների ուսումնասիրությունն իրականացվել է կառուցվածքային շփամեխանիկայի մեթոդներով: ՖԴՀ մակերևութային շերտերի վիճակային վերլուծությունը ցույց է տալիս (նկ. 1), որ ինֆրակարմիր սպեկտրում, մինչև շփումը, առկա է զգալի կլանման շերտ 1050 սմ^{-1} տիրույթում, ինչը համապատասխանում է պոլիֆորմալդեհիդի C–O–C վալենտային տատանմանը:

Հետազոտվող հակաշփական պոլիմերների կառուցվածքային բանաձևերը

Պոլիմեր	Շղթայի կառուցվածքը
Ֆորմալդեհիդի և դիօքսոլանի համապոլիմեր (ՖՂՀ)	$\text{CH}_2 - (\text{O} - \text{CH}_2)_n - \text{O} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{CH}_2\text{OH}$
Պոլիամիդ 6 (ՊԱ-6)	$[- \text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} -]_n$
Պոլիամիդ 66 (ՊԱ-66)	$[\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}]_n$
Պոլիֆենիլօքսիդ (ՊՖՕ)	

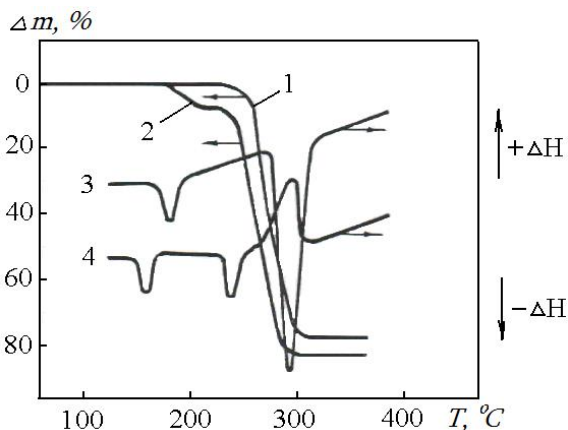
Շփումից հետո, նույնիսկ համեմատական փոքր արագությունների ($V \leq 1$ մ/վ) պայմաններում, նկատվում է այդ շերտի ուժգնության նվազում և նոր կլանման շերտի առաջացում 1720 սմ^{-1} տիրույթում, ինչը համապատասխանում է կարբոնալ խմբերի վալենտային տատանմանը և վկայում է շփաօքսիդացման պրոցեսների առկայությունը, որոնք ավելի են ակտիվանում շփման արագության աճի հետ մեկտեղ ($V \geq 1,5$ մ/վ): Ուստի և շփման բարձր արագությունների պայմաններում ընթանում են շփաօքսիդացման պրոցեսներ, որոնք նպաստում են պոլիմերի մակրոմոլեկուլի տրոհմանն ու կարբոնալ միացությունների առաջացմանը, ինչը հանգեցնում է պոլիմերի մաշման զգալի աճին:



Նկ. 1. ՖՂՀ ինֆրակարմիր սպեկտրները մինչև շփումը (1) և շփումից հետո (2, 3) սահքի 1,0 և 1,5 մ/վ արագությունների պայմաններում

ՖՂՀ մակերևութային շերտերի ջերմաձանրաչափային և դիֆերենցիալ ջերմային ուսումնասիրությունը (նկ. 2) բացահայտում է նախնական փորձանմուշի (կոր 3) էնդոթերմային երկու գագաթների առկայությունը համապատասխանաբար 170 °C և

295 °C ջերմաստիճանների համար: Համեմատաբար կոշտ շփման պայմաններում ($V = 1,5$ մ/վ) դիտվում է ջերմաձանրաչափական երևույթների և զանգվածի կորստի տեղաշարժ դեպի ցածրաջերմաստիճանային տիրույթ (4 և 3 կորեր): Սա կարող է վկայել ցածրամոլեկուլային մասնիկների առկայության, իսկ էկզոթերմիկ գագաթի առաջացումը 280 °C դեպքում՝ պոլիմերի քիմիական զգալի փոփոխության մասին:



Նկ. 2. ՖԴՀ մակերևութային շերտերի ջերմաձանրաչափային (1, 2) և դիֆերենցիալ ջերմային (3, 4) կորերը մինչև շփումը (1, 3) և շփումից հետո (2, 4) ($V = 1,5$ մ/վ և $P_a = 0,2$ ՄՊա)

Պոլիմերների մակերևութային շերտերում ընթացող շփաքիմիական պրոցեսների հետագա ուսումնասիրությունը կատարվել է մինչև շփումը և 6 ժամ շփումից հետո, իսկ ջերմա- և շփակազմալուծման մասնիկներն ու միացության կառուցվածքը բերված են աղ. 2-ում:

Աղյուսակ 2

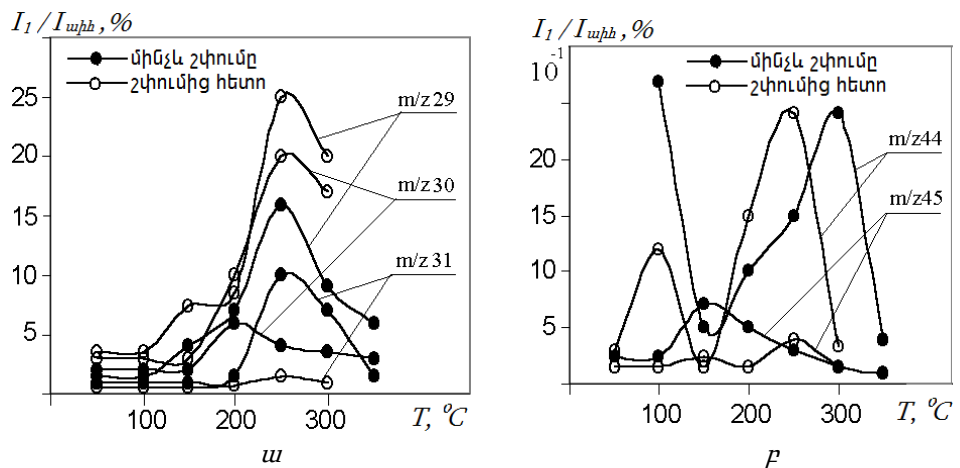
ՖԴՀ ջերմա- և շփակազմալուծման մասնիկներն ու միացության կառուցվածքը	
Մասնիկ (m/z)	Միացության կառուցվածքը
29	- CH - O
30	- CH ₂ - O
31	- CH ₂ - OH
44	- CH ₃ - O - CH
45	- CH ₃ - OH - CH
100	CH = CH ₂ - O - CH ₂ - OCH = CH ₂
104	OH - (CH ₂ - O) ₂ - CH = CH ₂
177	-CH ₂ - O - (CH ₂ - O) ₄ - CH = CH ₂

ՖԴՀ ջերմա- և շփակազմալուծման պրոցեսն ընթանում է հիմնականում միամոլեկուլային մասնիկների (m/z 29, 30, 31, 44, 45) առաջացմամբ, որոնք համապոլիմերի շղթայում օքսիմեթիլային (m/z 29, 30, 31) և օքսիէթիլային (m/z 44, 45) բեկորների

ապապոլիմերացման, ինչպես նաև ցածրամոլեկուլային (m/z 100, 104, 177) բեկորների առաջացման արդյունք են: Նշված մասնիկների առավելագույն անջատումը դիտվում է 200...250 °C:

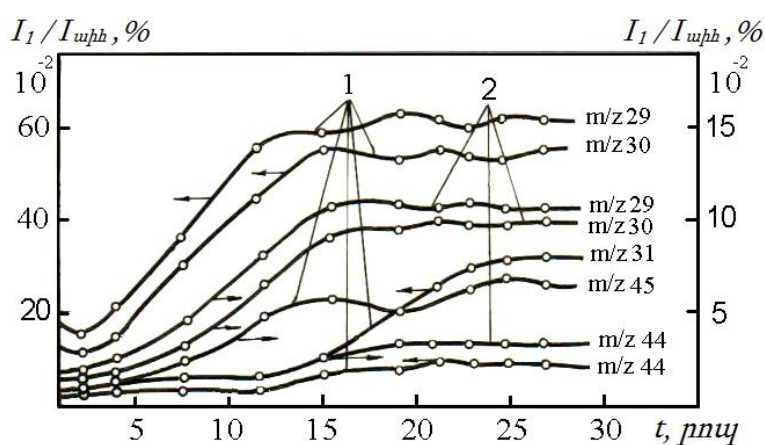
Մակերևութային շերտի վիճակային վերլուծությունը 6 ժամ շփումից հետո վկայում է, որ մասնիկների ուժգին անջատման պրոցեսը տեղաշարժվում է դեպի ցածրաջերմաստիճանային տիրույթ, ինչպես նաև նկատվում է m/z 29 և m/z 30 մասնիկների քանակի ավելացում՝ նախնական փորձանմուշի հետ համամատած: Դա նշանակում է, որ շփման ժամանակ առաջանում է ցածրամոլեկուլային մասնիկներ պարունակող «երկրորդային» կառուցվածք, իսկ m/z 31 մասնիկների առաջացման ուժգնության զգալի նվազումը կարող է պայմանավորված լինել ցածրամոլեկուլային մասնիկների քայքայման առանձնահատկություններով, մասնավորապես՝ դիտվում է -CH₂-OH մասնիկների քանակական նվազում: Միևնույն ժամանակ, օքսիտիլային բեկորների (m/z 44, 45) առաջացման ուժգնությունը պահպանվում է նախնական նմուշի մակարդակին, ինչը կարող է բացահայտվել քայքայման նկատմամբ դրանց ավելի բարձր կայունությամբ: Նշված մասնիկների առաջացման բնութագրերը պատկերված են նկ. 3 ում:

Կատարված հետազոտությունները բացահայտում են շփաքիմիական պրոցեսների բնույթը՝ պայմանավորված հիմնականում պոլիմերների ապապոլիմերացման երևույթով, ինչն ուժգնանում է սահքի արագության աճի հետ մեկտեղ: Ընտրված շփման պայմաններում համապոլիմերի շփակազմալուծման m/z 29 և 30 մասնիկները վկայում են օքսիտիլային կապերի ապապոլիմերացման մասին: Շփման ցածր արագությունների դեպքում ($V = 0,2$ մ/վ) նկատվում է օքսուլանային մասնիկների անջատման ուժգնության համեմատական աճ (նկ. 4):



Նկ. 3. ՖՂՃ ջերմակազմալուծման մասնիկների m/z 29, 30, 31 (ա) և m/z 44, 45 (բ) առաջացման կինետիկան մինչև շփումը և շփումից հետո

Կարելի է ենթադրել, որ շփման համեմատաբար փափուկ պայմաններում շփաքիմիական պրոցեսներն ընթանում են հիմնականում համապոլիմերի ամորֆ կառուցվածքում: Ավելի կոշտ շփման պայմաններում, երբ նվազում են պոլիմերային մակերևութային շերտի ջերմաֆիզիկական և ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները, m/z 29 և 30 մասնիկների անջատման ուժգնությունն աճում է, ինչը նպաստում է m/z 44 և m/z 29, 30 հարաբերակցության մեծացմանը մինչև 1:6: Վերը նկարագրված շփակազմալուծման մեխանիզմը, կոշտ շփման պայմաններում, նպաստում է ցածրամոլեկուլային մասնիկներ պարունակող մակերևութային շերտերի «երկրորդային» կառուցվածքի առաջացմանը [5]:



Նկ. 4. Համապոլիմերի շփակազմալուծման հիմնական մասնիկների անջատման կինետիկան 0.6 (1) և 0.2 մ/վ (2) արագությունների դեպքում

Այսպիսով, պոլիմերային նյութերի շփման ժամանակ մակերևութային շերտերում ընթացող շփաքիմիական պրոցեսների վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ ֆորմալդեհիդի և դիօքստլանի համապոլիմերի ջերմա- և շփակազմալուծումն ընթանում է հիմնականում միամոլեկուլային մասնիկների (m/z 29, 30, 31, 44, 45) առաջացմամբ, որոնք համապոլիմերի շղթայում օքսիմեթիլային և օքսիէթիլային բեկորների ապապոլիմերացման կամ ցածրամոլեկուլային բեկորների (m/z 100, 104, 177) առաջացման արդյունք են: Պոլիամիդների մաշման ուժգնությունը կախված է ամիդային կապի α -մեթիլային խմբով ընթացող շփակազմալուծման արագությունից, իսկ $-NH-CH_2-$ կապի կազմալուծման հավանականության իջեցումը նպաստում է նյութերի մաշակայունությանը: Պոլիֆենիլօքսիդի ջերմա- և շփակազմալուծումն ընթանում է հիմնականում երկվուլային ջերմաստիճանային (200 և 450 °C) տիրույթներում. 200 °C դեպքում պրոցեսն ուղեկցվում է քսիլոլի (m/z 106) և տոլուոլի (m/z 91) անջատումով, իսկ 450 °C դեպքում՝ m/z 107 և m/z 122 մասնիկների առաջացմամբ:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

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 машин 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. **Ениколопян Н.С, Вольфсон С.А.** Химия и технология полиформальдегида.- М.: Химия, 1968.- 279 с.
5. **Погосян А.К., Карапетян А.Н., Оганесян К.В.** Трибохимические процессы и их влияние на фрикционные свойства антифрикционных полимеров // Тр. Межд. конф. ПОЛИКОМТРИБ-2013. - Гомель, 2013. - С.184.

ՀՊՃՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ): Նյութեր ներկայացվել է խմբագրություն 30.01.2014:

А.К. ПОГОСЯН, А.Н. КАРАПЕТЯН, К.В. ОГАНЕСЯН ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анализом протекающих в поверхностных слоях трибохимических процессов при трении антифрикционных полимерных материалов установлено, что их термо- и трибораспад происходит в основном при возникновении мономолекулярных продуктов, являющихся результатом деполимеризации или низкомолекулярных фрагментов в цепи полимера, что усиливается одновременно с повышением скорости скольжения.

Ключевые слова: полимер, трибохимический процесс, термо- и трибораспад, износостойкость.

A.K. POGOSIAN, A.N. KARAPETYAN, K.V. HOVHANNISYAN INVESTIGATING THE TRIBOCHEMICAL PROCESSES OF ANTIFRICTION POLYMER MATERIALS

By the study of tribochemical processes in superficial layers at the friction of antifriction polymer materials, it is determined that their thermal and tribodestruction mostly takes place in case of formation of monomolecular particles which are, the result of depolymerization or low molecular fragments in the polymer chain which intensifies simultaneously with the increase in the sliding velocity.

Keywords: polymer, tribochemical process, thermal and tribodestruction, wear resistance.