

КРАСНОВ Александр Петрович

НЕКОТОРЫЕ ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ТРИБОЛОГИИ И, В ЧАСТНОСТИ, В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

круглый стол «Трибология в
России: текущие проблемы и
перспективы развития».



РОСНАНО

Государственная корпорация
«Российская корпорация
нанотехнологий»

15.01.09

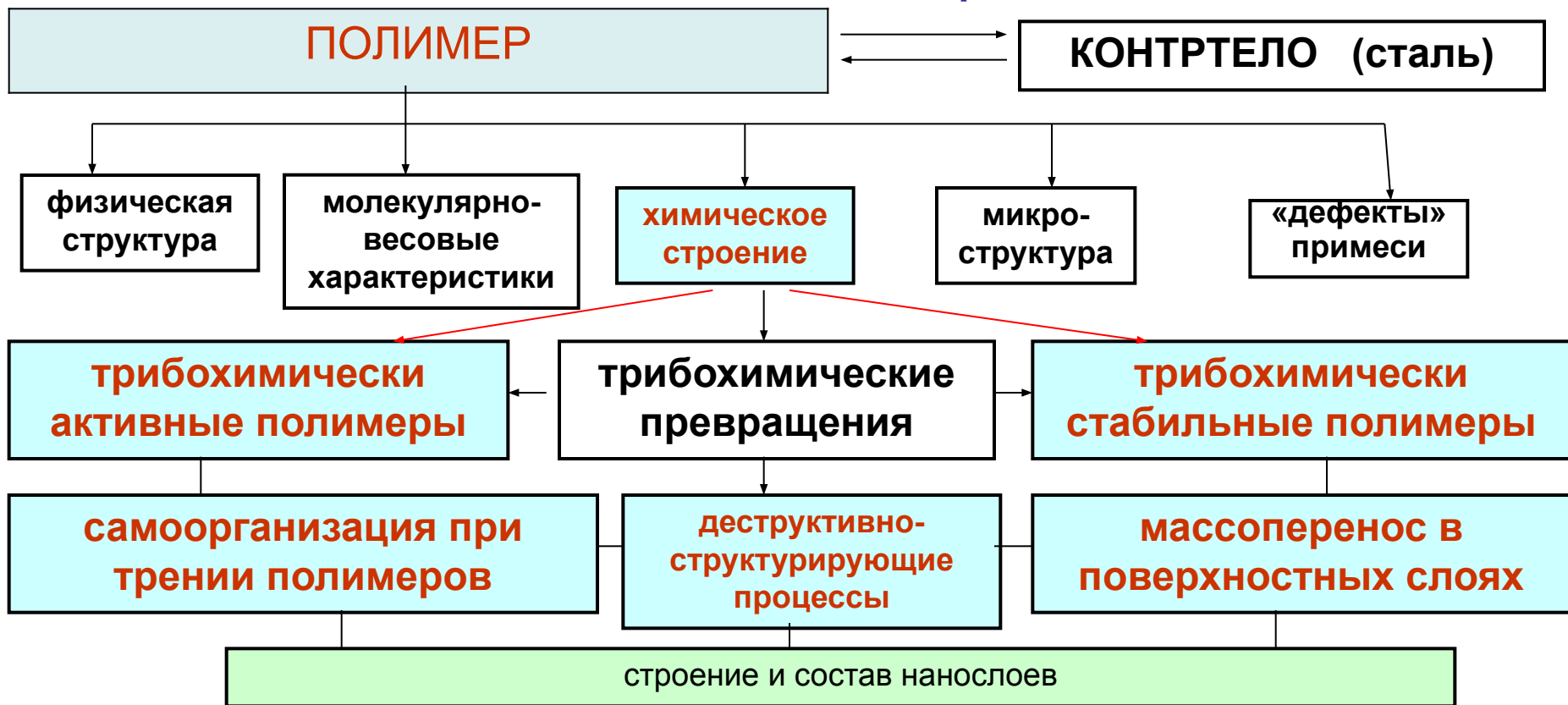
трибохимически активные

- В подобных полимерах установлено протекание при трении процессов синтеза новых химических связей по имеющимся, как правило, в их структуре функциональным группам.
- К этому типу относятся преполимеры, олигомеры, линейные и сшитые полимеры, имеющие в составе макромолекулы реакционноспособные группы, а также часто сшитые полимеры, обладающие склонностью к перестройке сетчатой структуры в процессах химического течения.
- Показано, что трение таких полимеров характеризуется высоким, нестабильным коэффициентом трения и образованием, в результате термофрикционного воздействия, термически более устойчивых износостойких вторичных структур.

трибостабильные

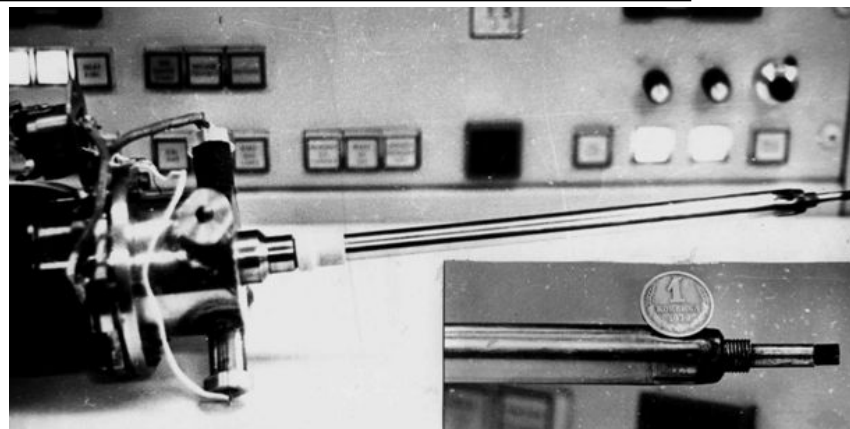
- При трении протекают деструктивно-структурирующие процессы, как по основной цепи, так и по боковым заместителям, как правило, с преобладанием процессов деструкции.
- Представители этого типа - линейные полимеры с высокими молекулярными массами.

Задача исследования – установление общих зависимостей между химическим строением и износостойкостью ряда аморфных трибостабильных полимеров и исследование трибохимических подходов к разработке антифрикционных износостойких органопластов.

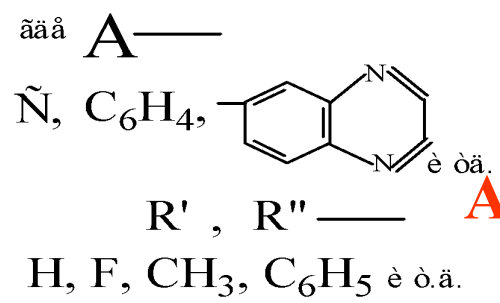
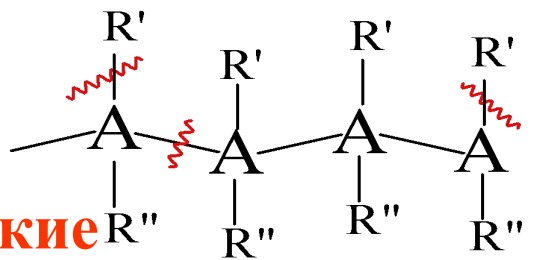


Успех фундаментальных исследований трибологических свойств полимеров определяется изучением их структуры, химического строения, а также трибохимических процессов и строения образовавшихся нанослоев

Состав продуктов трибодеструкции некоторых полигетероариленов позволяет рассматривать их как своеобразную «трибохимическую смазку»



Первая машина трения в камере масс-спектрометра MS-30



Алифатические полимеры

Ароматические полимеры

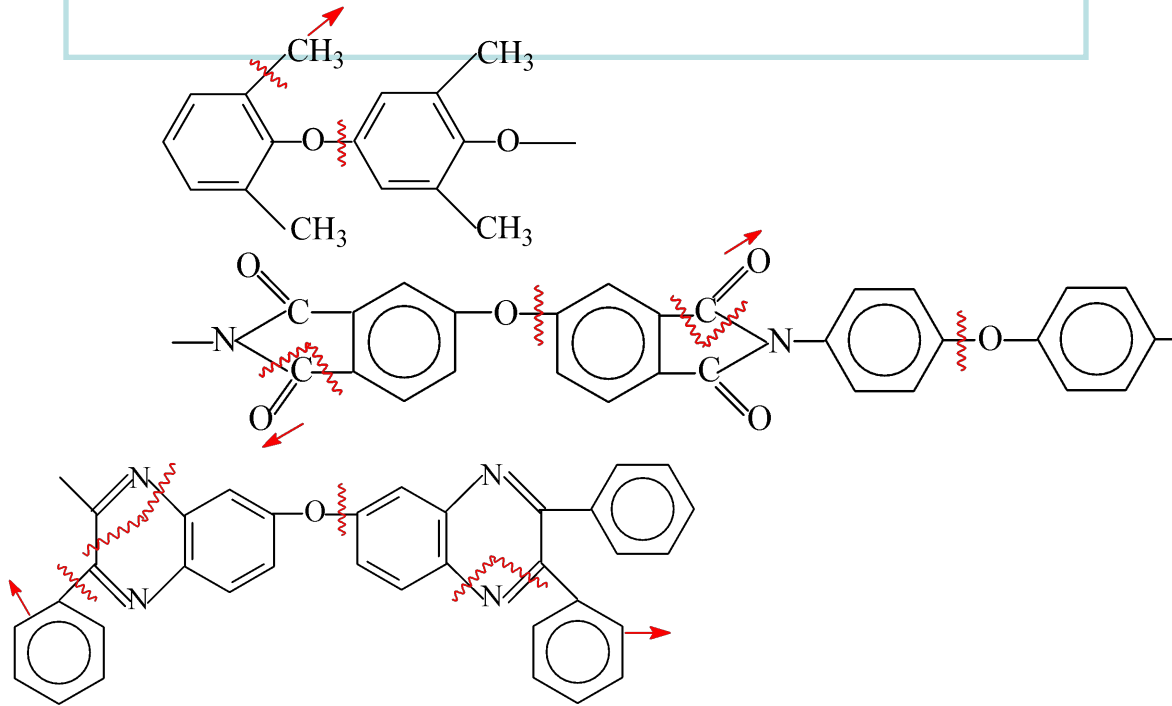
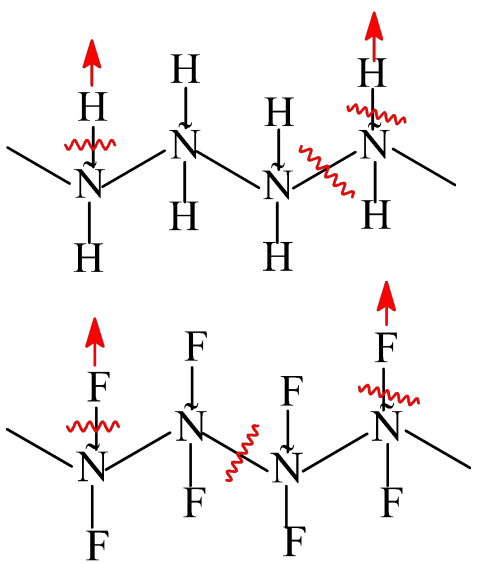
Деструкция

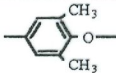
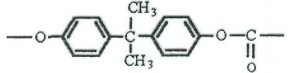
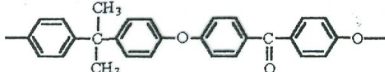
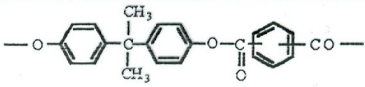
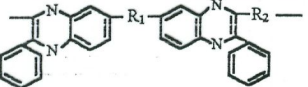
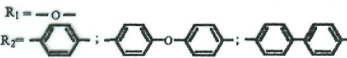
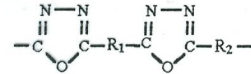
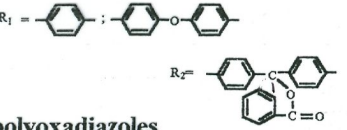
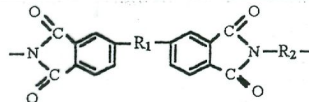
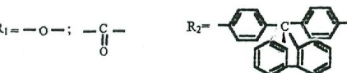

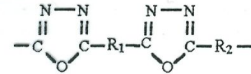





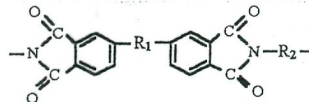






Структурирование



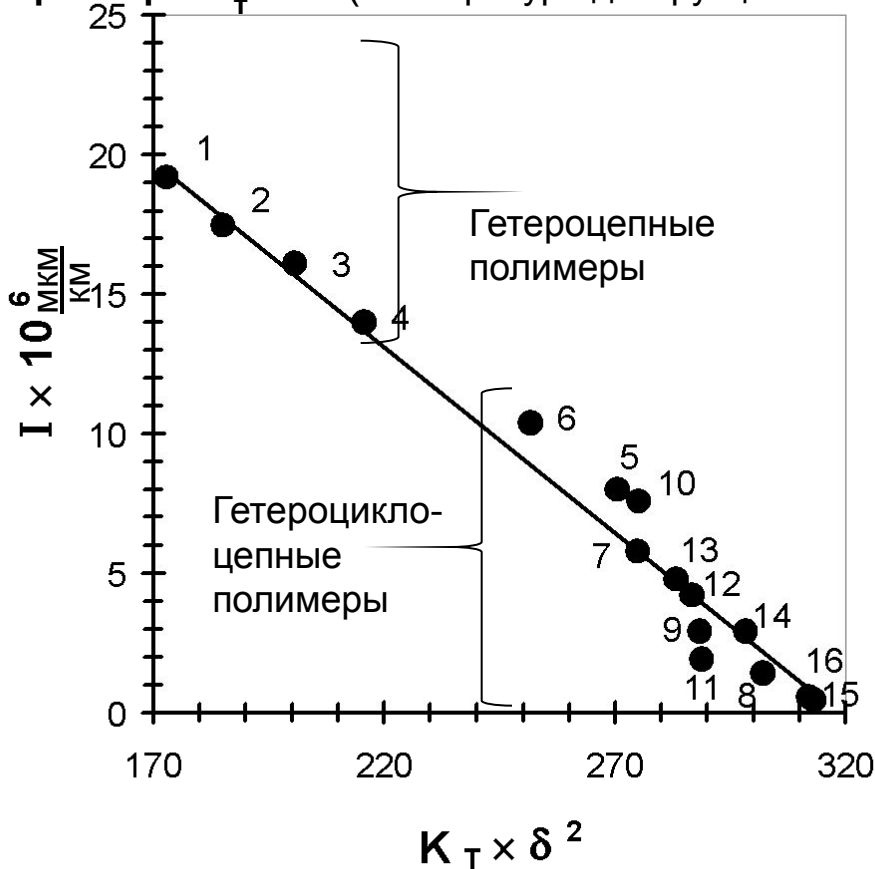
Водородный износ

«трибохимическая смазка»
 (пленки переноса, газообразные и олигомерные продукты, «вторичные» структуры, ЖК, нанослои)



N	POLYMERS	Symbol	Temp. of destruction, K	Coef. of friction (P=0.1MPa V=0.5m/s)
1	 polyphenylenoxide	PPO	633	0.40
2	 polycarbonate	PC	683	0.44-0.50
3	 polyaryleneketone	PAEK	693	0.45
4	 polyarylate	PAr	648	0.55
5 - 11	 R ₁ =  - O -  R ₂ =  ;  - O -  ;  polyphenylquinoxalines	PPQ	713-778	0.62-0.75
12-13	 R ₁ =  ;  - O -  R ₂ =  - C(=O) -  polyoxadiazoles	POD	713	0.70-0.77
14-16	 R ₁ =  - O -  ;  - C(=O) -  R ₂ =  - C(=O) -  polyimides	PI	753-757	0.53 - 0.69

Зависимость интенсивности линейного изнашивания полимеров от параметра $K_T \times \delta^2$ (температура деструкции и плотность энергии когезии)



Исследованы процессы, происходящие при трении аморфных, ароматических промышленных полимеров, примерно одинаковой молекулярной массы: полифениленоксида (ПФ) (1), поликарбоната (ПК) (2), полиарилата (ПАР) (4), полиимидов (ПИ (14-16)), а также лабораторных образцов аморфных полиариленкетонов (ПАЭК) (3), полифенилхиноксалинов (ПФХ) (5-11) и полиоксадиазолов (ПОД) (12-13).

Наиболее высокой износостойкостью обладают термостойкие гетероциклоцепные полимеры и, среди них, полимеры с максимально высокими показателями термостойкости и плотности энергии когезии

δ^2 – плотность энергии когезии кал/см³;

$K_T = T^\circ \text{ деструкции} / T^\circ \text{ опыта}$;

I – интенсивность линейного изнашивания;

$I = \Delta h / \ell$; Δh – линейный износ, мкм; ℓ - путь трения, км

$$I \sim \frac{1}{K_T \times \delta^2} \left(\frac{1}{\text{кал/см}^3} \right)^3$$

В подобных полимерах возникают проблемы с переработкой

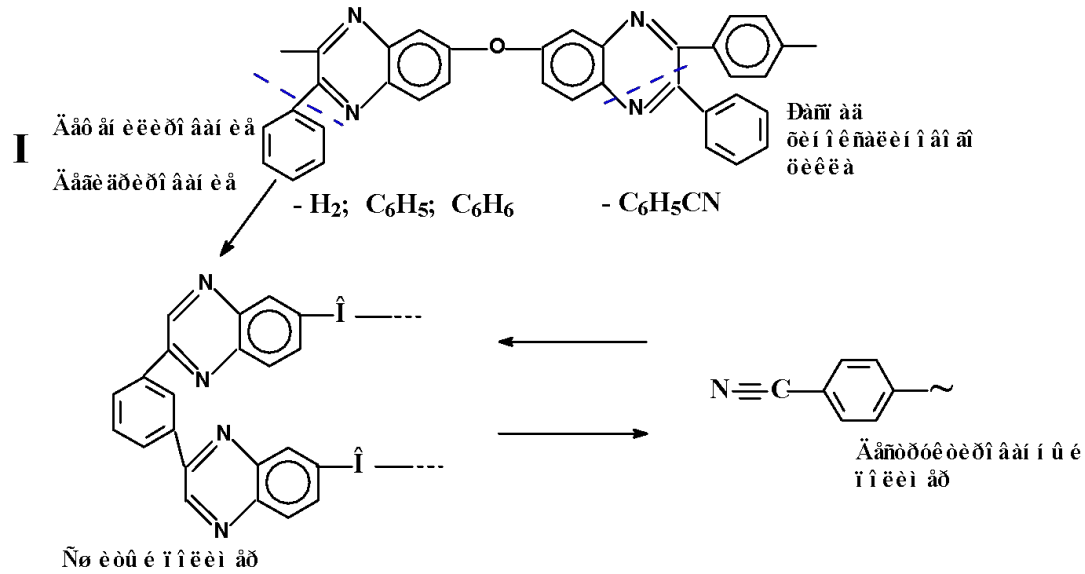


Схема 2. Распад полиоксадиазолов

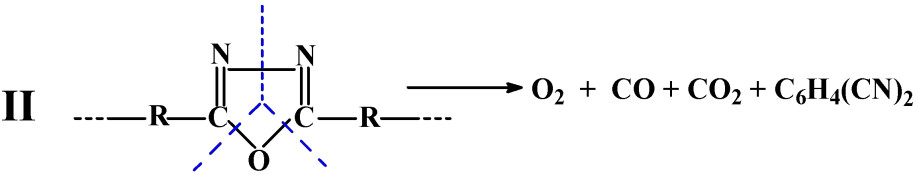
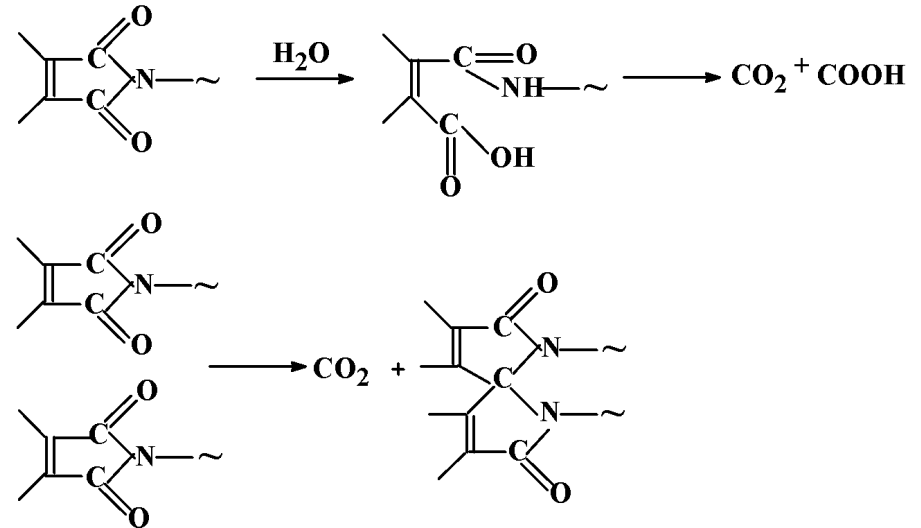


Схема 3. Трибохимические процессы в полиимидах, приводящие к выделению CO_2



ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ износостойких самосмазывающихся материалов

Космические материалы



Особо точные подшипники – основа навигационных приборов, НПО «Геофизика» - ВНИИПП



Сепараторы уникальных шарикоподшипников приборов

Тяжелонагруженные узлы трения

Транспорт – РЖД, внутригородской транспорт

Износостойкие втулки подшипников скольжения на основе термостойких органических волокон

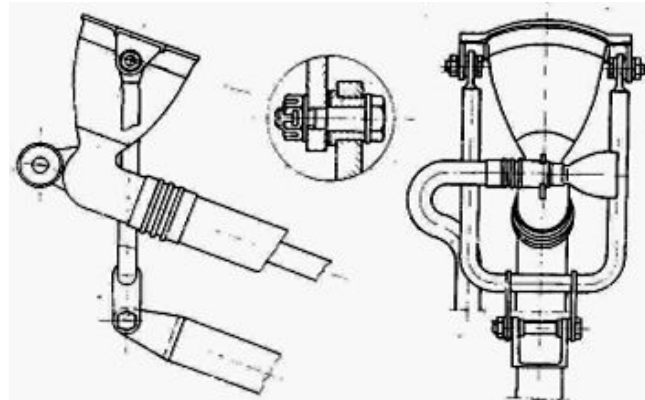


Приборостроение



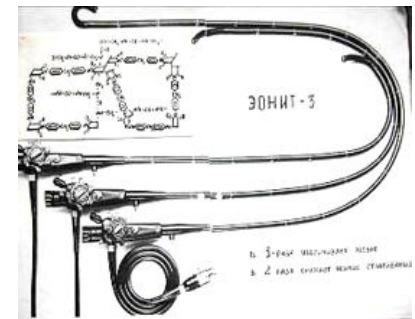
Детали узлов трения из композиционных материалов на основе термостойких связующих

Тонкослойные имидосодержащие покрытия



Узлы сухого трения с антифрикционными покрытиями поворотного сопла ориентации космических объектов

Медицинские эндоскопы с имидным покрытием (10-30 мкм) («ЛОМО»)



ТРИБОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

НЕДОСТАТКИ

1. Фрикционная нестабильность
2. Градиент химических превращений
3. Недостаточная первоначальная термическая стабильность
4. Возможное выделение низкомолекулярных продуктов

ДОСТОИНСТВА

1. Технологичность (по сравнению с термостойкими аналогами)
2. Широкие возможности научно-технологических решений, например:
 - создание самоорганизующихся трибологических систем
3. Принципиальная разница по сравнению с термостойкими полимерами при формировании поверхностных слоев

Термофрикционное взаимодействие в трибохимически активных полимерах – самоорганизующийся процесс, регенерирующий на поверхности ориентированные термостойкие структуры

Трение ФФ – полимера в камере масс-спектрометра ($P=0,1$ МПа, $V=0,2$ м/с)

Относительная
интенсивность,
% от ПИТ

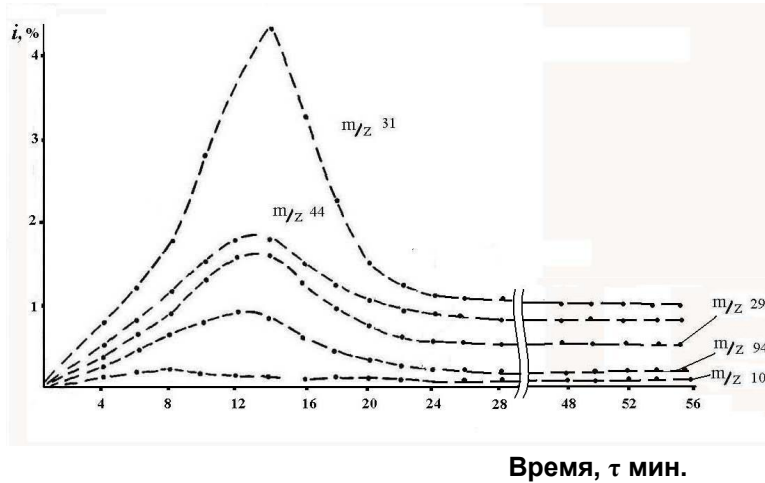
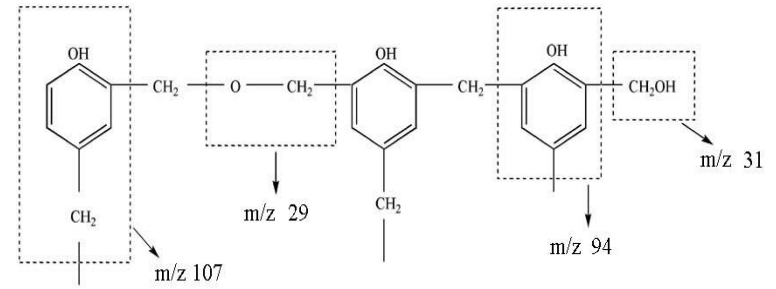
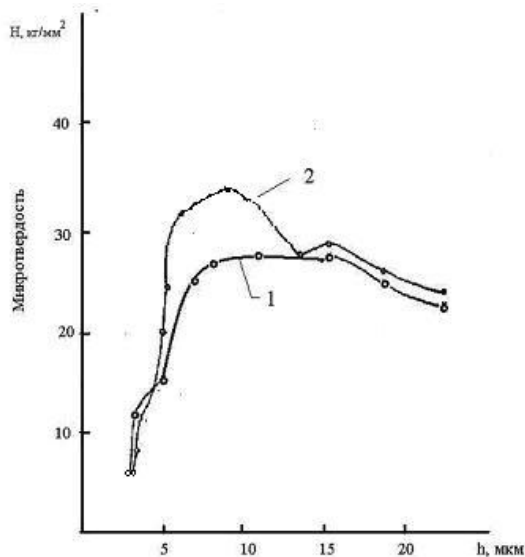


Схема трибохимической перестройки ФФ – полимера

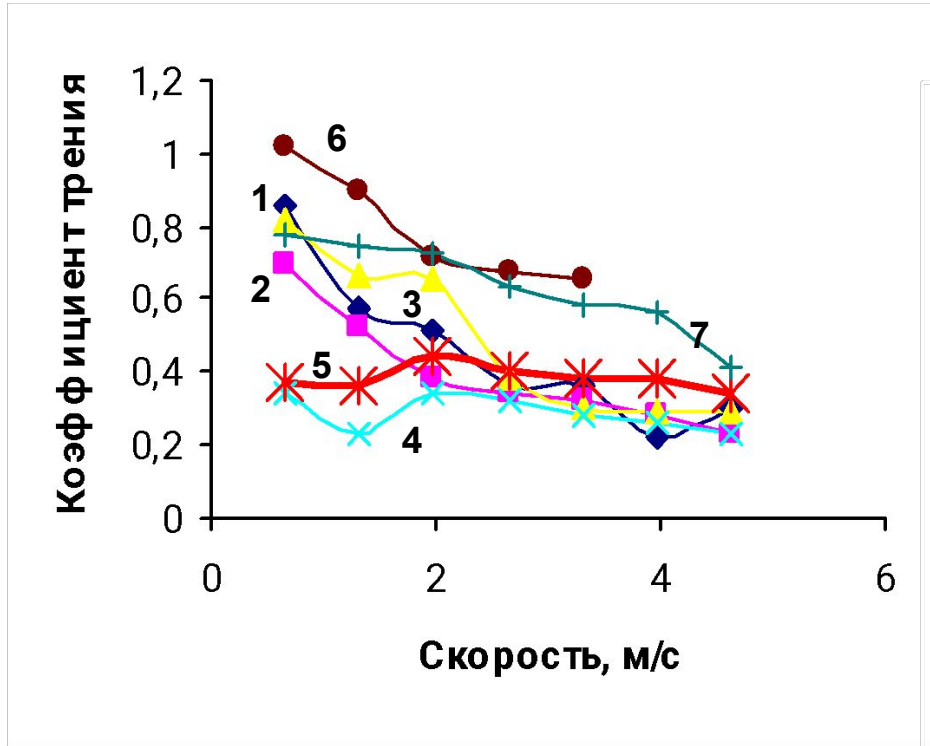


Микротвердость ФФ-полимера до (1) и после (2) трения

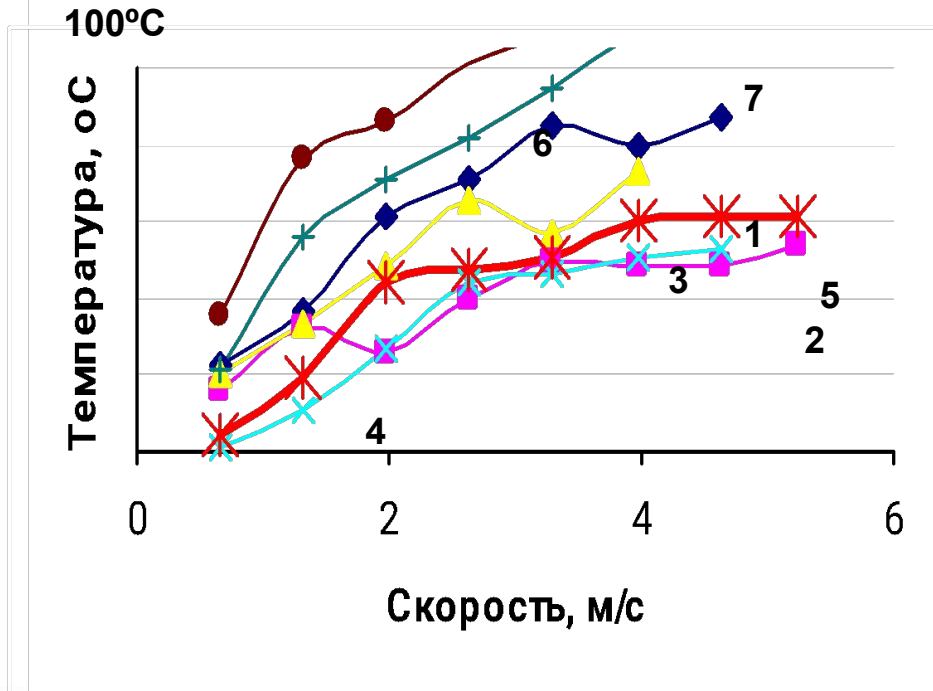


В сшитых ФФ-полимерах перестройка структуры при трении обусловлена, в основном, выделением низкомолекулярных продуктов (m/z 29, m/z 31) и незначительным количеством продуктов – узлов полимерной сетки (m/z 94, m/z 107). Подобно химическому течению этот процесс сопровождается разрывом и перестройкой ковалентных и водородных связей и формированием «вторичной» ориентированной, более термостойкой и упорядоченной структуры.

Исследование влияния химической природы термостойких волокон на триботехнические свойства ПКМ



Зависимость коэффициента трения от скорости скольжения для смолы ФФС (1) и органоластов на основе тканей: хлопчатобумажной (2), фенилон (3), оксалон (5), терлон (4), СВМ (6) и «Лола» (7).

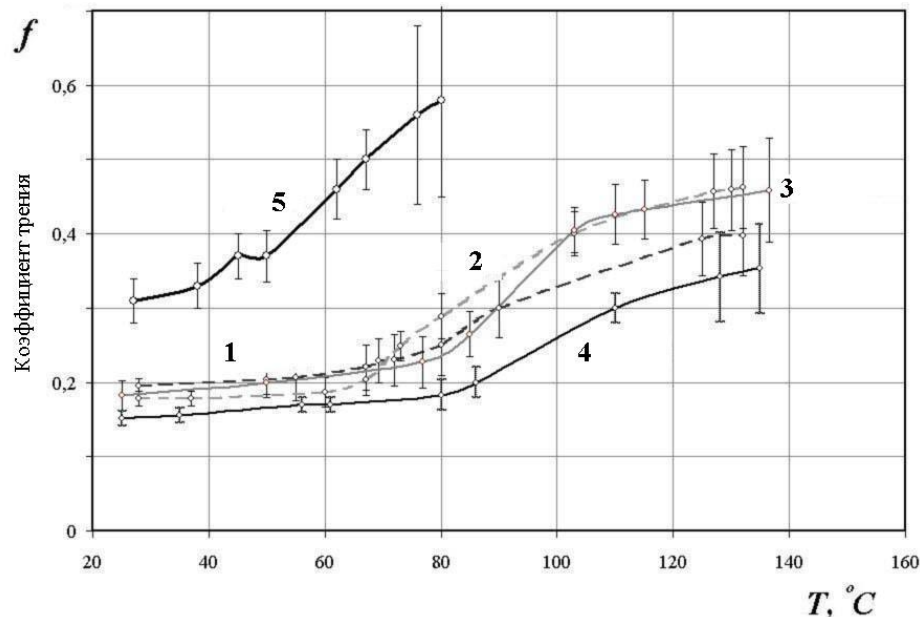
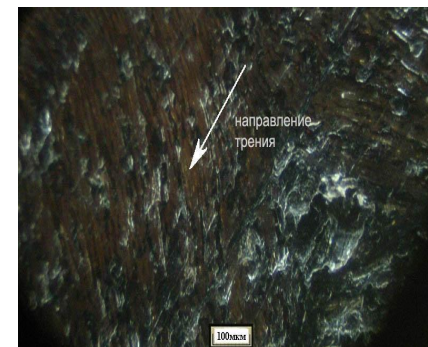
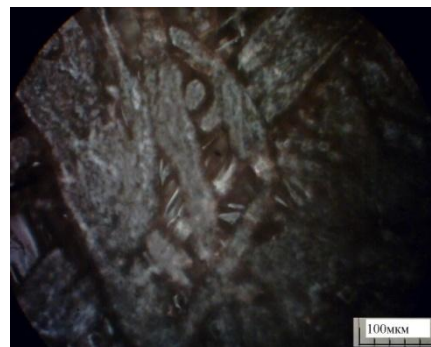


Зависимость температуры саморазогрева узла трения от скорости скольжения для смолы ФФС (1) и органоластов на ее основе и армирующих тканей: хлопчатобумажной (2), фенилон (3), терлон (4), оксалон (5), СВМ (6) и «Лола» (7).

Микрофотографии поверхности органопласта, армированного ПОД-волокном

До трения

После трения

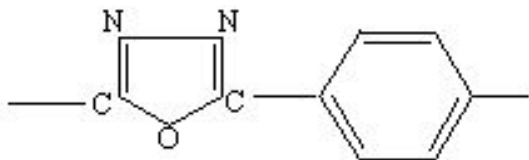


Вывод: «трибохимическая смазка» обуславливает возможность избирательного износа, структурной перестройки поверхностного слоя и обогащение его термостойким компонентом

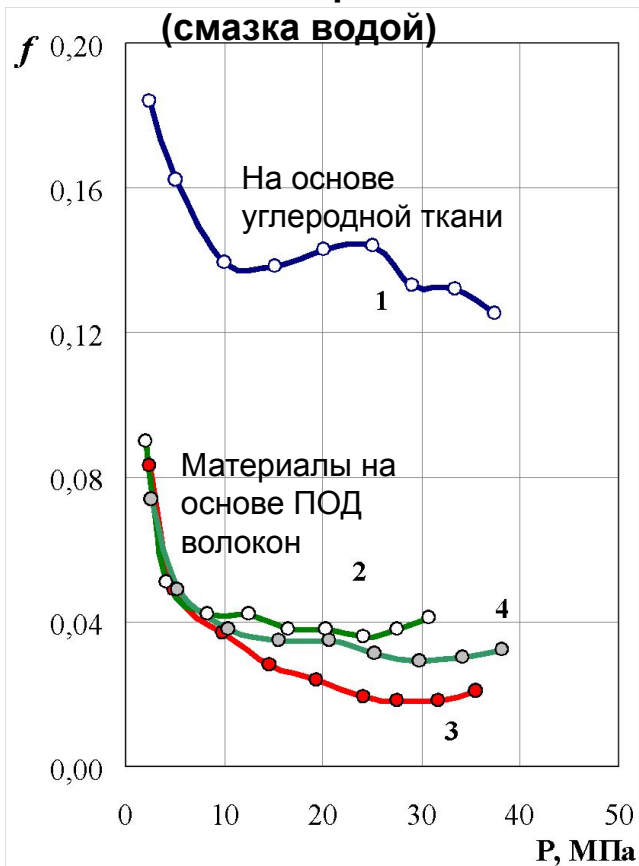
Данные РФЭС-анализа поверхностей трения (20-40Å) органопласта с различным содержанием ПОД волокон, % ат.

До трения					
Элемент,	Количество ПОД волокна относительно х/б в композиции, %				
	100	70	50	40	0
C	92,89	83,30	86,13	87,54	85,19
O	7,11	15,65	13,87	12,46	14,82
N	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00
Трение – Контактная температура 130°C					
Элемент,	Количество ПОД волокна относительно х/б в композиции, %				
	100	70	50	40	0
C	78	78,9	75	76,7	-
O	16,5	16,3	17,5	18,2	-
N	4,8	4,8	6,6	5	-

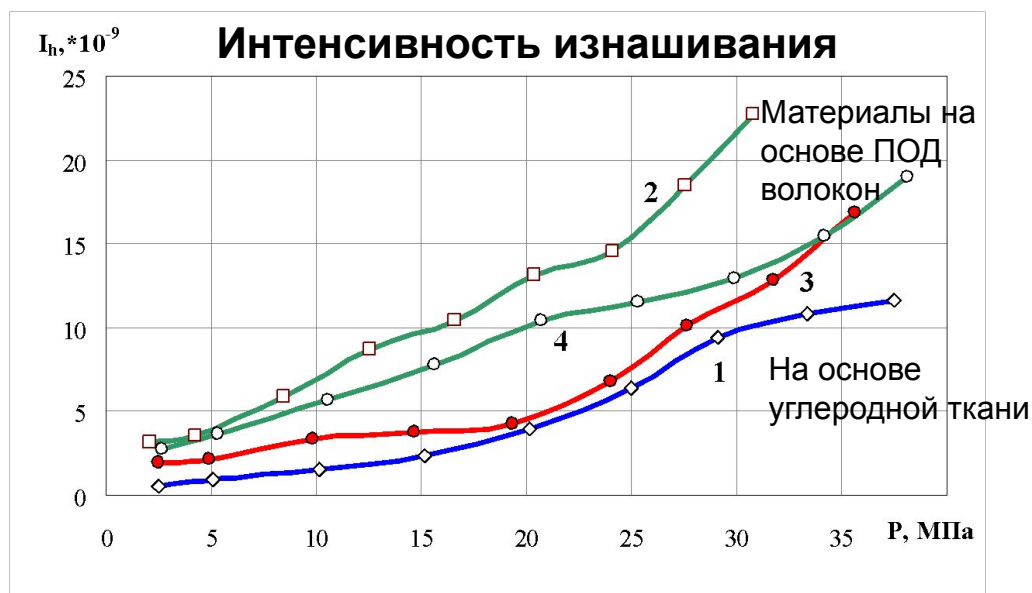
Сравнительные испытания разработанного материала с ПКМ на основе углеродных волокон.



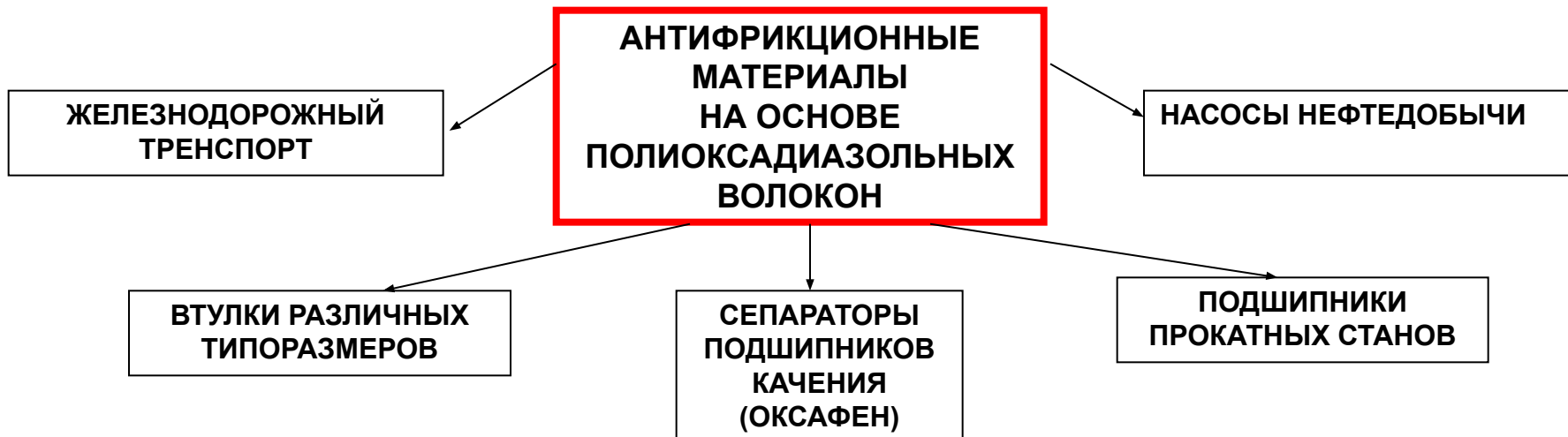
Коэффициенты трения армированных материалов со связующим – фенолоформальдегидным полимером (смазка водой)



Наименование показателя	Значение
Интенсивность линейного износа	$1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-7}$
Износ контртела	Снижается в 2-3 раза по сравнению с традиционно используемыми износостойкими материалами
Коэффициент трения по стали	0,15 – 0,3
Фрикционная теплостойкость, °С	От -80 до +300



ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНОГО ВОЛОКНА



№ п/п	Наименование образца	Фрикционные характеристики,			Микротвердость, кг/мм ² , числитель – Нм; знаменатель – глубина внедрения при трех нагрузках 20, 50, 100 гр		Краевой угол смачивания, ° по времени от начала установки капли, через 2; 5; 10; 15 минут	
		Износ мг · 10 ⁻⁴	f тр.	T°С	До трения	После «сухого» трения	До трения	После «сухого» трения
1.	Текстолит «х/б» P = 0,1 МПа, V = 1 м/с <u>при P = 0,2 МПа</u> <u>аварийный износ</u>	176	0,4–0,8	60	27,0 / 5,3 55,1 / 5,9 43,2 / 9,4	16,3 / 6,8 16,6 / 10,7 22,3 / 13,0	72 62 50 38	57 49 36 22
2.	Текстолит на основе ПОД-волокна P = 0,2 МПа, V = 2 м/с	66	0,2 -0,3	100	17,6 / 6,6 23,8 / 8,9 26,4 / 12	10,1 / 8,7 14 / 11,6 23,4 / 12,7	56 43 29 16	54 45 27 12

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СЕРИЙНОГО И АНТИФРИКЦИОННОГО УГЛЕРОДОПЛАСТА

	Износ $I \times 10^{-4}$ г/час	Контактная температура °С	Коэффициент трения – динамический
УПА-6 – 15 УВ	9-10	68°	0,5-0,6
УПА-6–М–15УВ	4-9	40°	0,3

Условия испытаний: P = 0.1 МПа, V = 1 м/с, торец втулки 22×12 мм, контртело – сталь 3Х13.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ТРИБООКИСЛЕНИЕ ПА-6 И ПА-6 + МОДИФИКАТОР (ДАННЫЕ РФЭС - АНАЛИЗА)

Тип образца	С % ат.		О % ат.		N % ат	
	до трения	После трения	до трения	После трения	до трения	После трения
УПА – 6/15	73,7	76,8	14,3	16,2	12,0	7,0
УПА-6–М–15УВ	80,0	82,0	14,5	12,8	5,5	5,2

Проблемы биомедицинской трибологии (130 сочленений костей скелета !)

По данным BOS ~ 800 тысяч операций эндопротезирования в мире ежегодно

~ 300 тысяч потенциальных пациентов в России на протезирование тазобедренного сустава

(С.П. Миронов – директор ЦИТО)

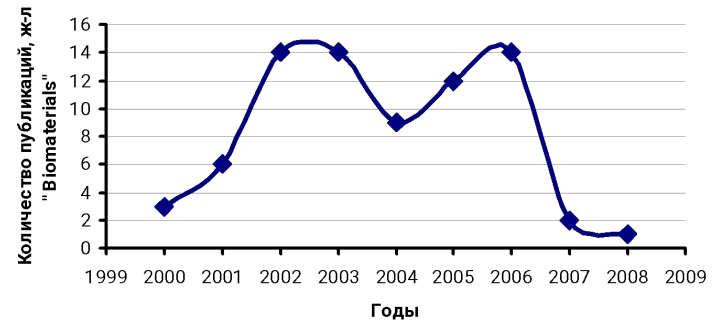
На эту операцию соотношение новых пациентов к повторному вмешательству резко изменилось от 1:10 в 70-80-е г.г. до ~ 1:3 в настоящее время

1958 г. – Чанли – использование ПТФЭ в тазобедренном эндопротезе

1962 г. – Чанли – использование СВМПЭ в том же эндопротезе

С тех пор ничего нового – только СВМПЭ

Конец 90-х – в США – «облученный» СВМПЭ – дискуссия о свободных радикалах



Необходимость фундаментальных исследований – «кризис» СВМПЭ – поиск новых подходов к созданию антифрикционных биоматериалов

***Почему сверхкритический диоксид углерода ??
(ск CO₂)***

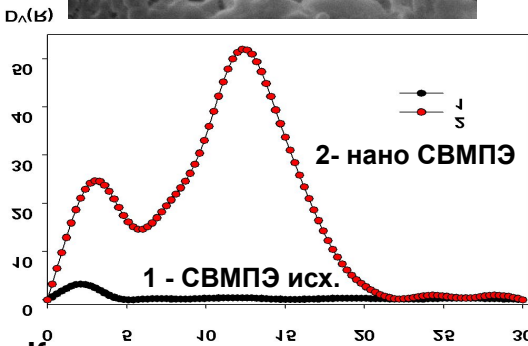
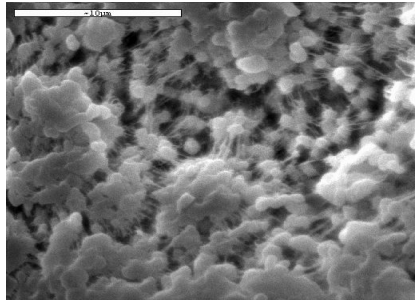
Стремление создать пористую равномерную структуру в массе единственного антифрикционного биосовместимого полимера – сверхвысокомолекулярного полиэтилена

НОВЫЙ АНТИФРИКЦИОННЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕН (нано-СВМПЭ) ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ТРИБОЛОГИИ



Нано-СВМПЭ – результат модификации СВМПЭ в среде сверхкритического CO₂

Нанопористый СВМПЭ



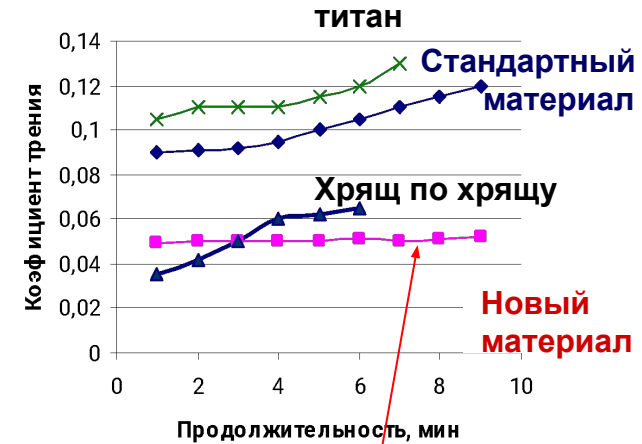
Проблема:
Искусственный сустав



Фото пациентов МГМСУ с костными заболеваниями нижней челюсти



Трение нанокompозита по хрящу близко к трению природного сустава!



Материал успешно апробирован в челюстно-лицевой хирургии. Заготовка эндопротеза нижней челюсти с головкой из разработанного материала

Перспективы применения: замена природного хряща при протезировании суставов

Эндопротез тазобедренного сустава



суставы:

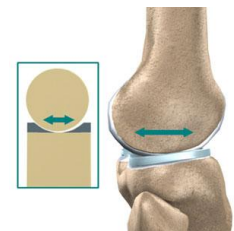
тазобедренный,



плечевой и



коленный



Учреждение Академии Наук

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
(ИНЭОС РАН)**

Лаборатория наполненных полимерных систем

Д.х.н., проф. Краснов Александр Петрович

Тел. (499) 135-63-74

Email: krasnov@ineos.ac.ru