

**Секция II**  
**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.**  
**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**  
**И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА**  
**ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

---

УДК УДК 677.027.622

Крутько Э.Т., Вишневский К.В. (БГТУ)  
Струк В.А. (ГрГУ им. Янки Купалы)

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДОВ**  
**ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**  
**НА ИХ ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**  
**ДЛЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Композиционных полимерные материалы широко применяются для нанесения триботехнических покрытий. Среди них наибольшее применение в практическом машиностроении получили покрытия на основе алифатических полиамидов – полиамида 6 (ПА 6), полиамида 610 (ПА 610), полиамида 11 (ПА 11) [1, 2]. Так, покрытия на основе полиамида 11 (ПА 11) «Rilsan» обладают высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения и широко применяются в конструкциях автомобильных агрегатов, например, карданных валов [3]. К числу существенных недостатков покрытий из ПА 11 («Rilsan») относятся высокая стоимость компонентов и необходимость нанесения дорогостоящего подслоя («праймера»), который для обеспечения адгезионной активности подвергают термообработке при повышенных температурах (280 – 350 °С) в течение 0,5 – 2 час, вследствие чего образуются активные продукты термоокислительной деструкции, оказывающие неблагоприятное воздействие на организм персонала и окружающую среду.

Триботехническим покрытиям на основе полиамида 6 (ПА 6) и полиамида 610 (ПА 610) также присущ характерный недостаток – высокая способность к влагопоглощению, что приводит к изменению зазоров в трибосопряжении и негативно сказывается на триботехнических характеристиках. Для снижения этого недостатка в состав полиамидных матриц вводят различные компоненты, повышающие гидро-

фобность и уменьшающие диапазон изменения размеров покрытий – кремнийорганические соединения, олигомеры сшивающихся смол, полиолефины, фторопласты, имидосодержащие соединения, например– N,N'-бис-имид в количестве 5-20 мас.%. Например, введение в качестве имидосоединения (N,N'-бис-имида) N,N'-фенилен-бис-малеимида позволяет повысить прочность композиционного материала и его гидрофобность за счет образования сшитой структуры по месту амидных и концевых аминогрупп макромолекул полиамида и олигоимида. Одновременно увеличивается износостойкость композитов и уменьшается влагопоглощение [4]. Однако недостатками этого композиционного материала являются:

- проявление практически значимого модифицирующего эффекта при достаточно больших количествах модификатора;
- увеличение уровня остаточных напряжений в покрытии, сформированном из композиционного материала, вследствие образования сшитой структуры, что приводит к снижению адгезионной прочности;
- недостаточная активность модификатора в процессах взаимодействия с макромолекулами полиамида вследствие ограниченного количества функциональных групп.

Цель данного исследования состояла в разработке композиционного материала для триботехнических покрытий на основе алифатического полиамида, модифицированного олигомерными имидосоединениями, обладающими сочетанием повышенных параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик и высокой гидрофобности.

Поставленная цель была достигнута тем, что композиционный материал для триботехнических покрытий, содержащий алифатический полиамид в качестве олигомерного имидосоединения содержал соединение, выбранное из ряда: олигомалеимидаминофенилен (ОМИАФ), олигогидроксималеимидафенилен (МИГ-3), тетрамалеинимид (ТМИ) при следующем соотношении компонентов, масс. %:

- олигомерное имидосоединение – 0,01-10,
- алифатический полиамид – остальное до 100.

Вариантом разработанного композиционного материала для триботехнических покрытий являются составы, в которых использована смесь указанных имидосоединений при соотношении 1:1:1÷1:0,1:0,1.

Дополнительный эффект в разработанном композиционном материале для триботехнических покрытий достигается при использовании смеси указанных соединений и N,N'-бис-имида, выбранного из группы N,N'-м-фенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеинимид (ДФОБМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеинимид (ГБМИ).

Для получения композиционных материалов для триботехнических покрытий использовали алифатические полиамиды: полиамид 6 (ПА 6) (производство ОАО «Гродно Азот»), полиамид 610 (ПА 610) (ГОСТ 10589-73) и полиамид 11 (ПА 11) «Rilsan» (производство фирмы АТОСНЕМІ, Франция). Для приготовления композиционного материала использовали гранулированные или порошкообразные полуфабрикаты в состоянии промышленной поставки. При необходимости порошкообразный продукт получали криогенным диспергированием гранулированных полуфабрикатов ПА 6, ПА 610. В качестве имидосоединения использовали:

– N,N'-бис-малеимиды - N,N'-метафенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенил-оксид-бис-малеимид (ДФОМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеинимид (ГБМИ)

Имидосоединения получали путем совмещения аминов и имидов в растворителях по методикам, изложенным в ТУ 88 БССР 93-85 и [2]. Имидосоединения имели вид порошков с размером частиц от 0,5 до 10 мкм. При необходимости синтезированный продукт измельчали механическим дроблением. Имидосоединения в заданных количествах вводили в алифатический полиамид, который находился в порошкообразном или гранулированном виде.

Образцы для исследований получали по двум технологиям – литья под давлением на термопластавтомате при режимах, соответствующих режимам переработки базового полиамида (лопатки, бруски, столбики, кольца), и псевдооживленного слоя, осаждая смесь порошкообразных компонентов на металлическую подложку с последующим оплавлением (монолитизацией) покрытия.

Параметры деформационно-прочностных характеристик определяли на стандартных образцах по общепринятым методикам. Адгезионную прочность покрытий, сформированных на подложке из стали 45, определяли методом решетчатых надрезов по стандартной методике.

Триботехнические характеристики композиционных материалов для триботехнических покрытий оценивали на машине трения типа СМЦ по схеме «вал-частичный вкладыш» при скорости скольжения 0,5 м/с, нагрузке 2,5 МПа без применения смазочного материала. Образцы для исследований представляли собой сегменты с площадью контакта 2 см<sup>2</sup>, выполненные из композиционного материала или стали 45 с нанесенным на рабочую поверхность покрытием толщиной 150-200 мкм.

Водопоглощение композиционных материалов для триботехнических покрытий определяли на образцах в виде дисков толщиной 4 мм

и диаметром 40 мм при погружении их в дистиллированную воду при температуре  $296 \pm 2$  К и выдержке в течение 24 час (ГОСТ 4650-80).

Как показали проведенные экспериментальные исследования составы разработанных композиционных материалов для триботехнических покрытий и прототипа [4] по совокупности параметров превосходят прототип, имея более высокие параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, стойкости к термоокислительному старению и водопоглощению.

Эффект комплексного действия введенных в состав заявленных имидосоединений – олигомалеимидоаминофенилена (ОМИАФ), олигогидроксилмалеимидофенилена (МИГ-3), тетрамалеинимида (ТМИ), в наибольшей степени проявляется при содержании их в композиции от 0,1 до 10 мас.%. При снижении содержания имидосоединения ниже заявленного предела (0,05 мас.%) – снижаются параметры служебных характеристик композиционного материала для триботехнических покрытий, а при превышении содержания свыше заявленного предела (15 мас.%) – не достигается дополнительный эффект при одновременном увеличении параметра вязкости расплава, затрудняющего переработку, и увеличении хрупкости. Эффект комплексного повышения параметров служебных характеристик проявляется и при введении смеси имидосоединений (ТМИ+МИГ-3+ОМИАФ) в соотношении (1:1:1÷1:0,1:0,1), а также при использовании смеси, состоящей из имидосоединения и N,N'-бис-малеимида в соотношениях (1:1÷0,1).

Исследованные имидосоединения эффективны в алифатических полиамидах различного строения – полиамиде 6, полиамиде 610 (состав VI), полиамиде 11 «Rilsan» и смеси полиамида 6 и полиамида 11. При этом в качестве N,N'-бис-малеимида может быть использован N,N'-м-фенилен-бис-малеимид, N,N'-гексаметилендиацетамид-бис-малеинимид и другие N,N'-бис-имида ненасыщенных дикарбоновых кислот.

В соответствии с данными исследований, проведенных с применением методов ИК-спектроскопии, ДТА, а также результатами стеновых испытаний можно предложить вероятный механизм модифицирующего действия исследованных имидосоединений в алифатических полиамидах различного строения.

Известно, что всем алифатическим полиамидам присущи характерные признаки – наличие в макромолекуле амидной группы (-NHCO-) и концевой аминогруппы -NH<sub>2</sub>. Амидные группы определяют основные параметры деформационно-прочностных, триботехнических, адгезионных характеристик изделий из алифатических полиамидов, а также их влагопоглощения и стойкости к воздействию тер-

мооокислительных сред (стойкости к старению на воздухе).

Амидные группировки соседних макромолекул вступают во взаимодействие с образованием водородных связей, совокупность которых обуславливает повышенные параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Наличие полярных групп в амидной связи способствует увеличению адгезионной прочности покрытий на металлических подложках и одновременно повышает коэффициент трения при эксплуатации узла без внешней смазки. Кроме того, полярные группы алифатических полиамидов способствуют интенсивному влагопоглощению, которое неблагоприятно сказывается на параметрах адгезионной прочности и стабильности геометрических размеров изделий и покрытий.

Наличие полярных групп  $C=O$  и  $NH_2$  в структуре макромолекулы алифатического полиамида обуславливает относительно невысокую стойкость к термоокислительному старению на воздухе при повышенных температурах, которое повышает хрупкость и снижает износостойкость изделий и покрытий.

При введении в состав алифатического полиамида имидосоединений обеспечивается синергический эффект, обусловленный взаимодействием макромолекул по различному механизму по месту амидных и аминных групп макромолекул. При этом, благодаря наличию в синтезированных соединениях не только имидных циклов, но полярных групп различного строения ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ), а также благодаря их большому количеству увеличивается вероятность их взаимодействия с амидными и аминными (концевыми) группами макромолекулы полиамида. Вероятность этого взаимодействия, а значит, и модифицирующий эффект при введении вышеуказанных олигомерных имидосоединений (ОМИАФ, МИГ-3, ТМИ), выше, чем при использовании только  $N,N'$ -бис-имидов, макромолекулы которых при воздействии повышенной температуры образуют сшитые малоактивные структуры.

Таким образом, при использовании синтезированных имидосоединений или их смесей между собой и смесей с  $N,N'$ -бис-малеимидами достигается более значимый синергический эффект модифицирования полиамидов по сравнению с известными композициями.

Необходимо подчеркнуть эффективность действия олигомерных имидосоединений в составах композиционных материалов на основе алифатических полиамидов различного строения (ПА 6, ПА 610, ПА 11) при нанесении покрытий на металлические подложки. В этом случае дисперсные частицы олигомерных имидосоединений не только взаимодействуют с оксидными слоями металлической подложки по месту полярных групп, обеспечивая высокую адгезию покрытия, но и



с амидными и аминными группами макромолекулы полиамида, вследствие чего повышаются параметры прочности, износостойкости при одновременном уменьшении влагопоглощения и коэффициента трения в паре с металлическим валом.

Важным аспектом комплексного модифицирующего действия имидосоединений является блокировка амидных и аминных групп, которые в наибольшей степени подвержены атаке атомов кислорода при повышенных температурах, что вызывает процессы термоокислительной деструкции. Дисперсные частицы олигоимидных и бис-малеимидных соединений, введенные в матрицу алифатического полиамида, выполняют функцию антиоксиданта нецепного механизма действия благодаря перераспределению электронной плотности между атомами амидной группы и уменьшению вероятности разрушения  $\alpha$ -СН<sub>2</sub>-связи макромолекулы, в наибольшей мере подверженной разрушению под действием кислорода воздуха.

Таким образом, синтезированные олигомерные имидосоединения обеспечивают достижение комплексного модифицирующего эффекта, проявляющегося в:

- повышении параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик;
- увеличении стойкости к термоокислительному старению;
- повышении гидрофобности.

Оценку совокупности параметров служебных характеристик заявленных составов композиционных материалов осуществляли при нанесении покрытий на шлицевые соединения карданных валов грузовых автомобилей, выпускаемых на ОАО «Белкард», для потребностей промышленных предприятий Беларуси, Российской Федерации и Украины. Покрытия толщиной 150-200 мкм наносили на подготовленную поверхность деталей шлицевого соединения (втулки и шлицевого конца) методом псевдооживленного слоя из порошкообразной композиции, полученной механическим смешиванием дисперсных частиц полиамида 6 и имидосоединения. Полученные покрытия калибровали с применением протяжки для получения заданных размеров и обеспечения требуемых параметров шлицевого сопряжения.

По результатам стендовых испытаний установлено, что разработанные составы композиционных материалов для триботехнических покрытий по параметрам адгезионной прочности не уступают импортному аналогу (покрытиям из ПА 11 «Rilsan»), а по износостойкости значительно его превосходят. Разработанные составы рекомендованы к промышленному применению при производстве карданных валов грузовых автомобилей на ОАО «Белкард», что обеспечит по-

вышение их эксплуатационного ресурса и снижение себестоимости вследствие импортозамещения.

### Литература

1. Довгяло, В.А. Композиционные материалы на основе дисперсных полимеров. / В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич – Минск: Наука и техника, 1992. – 256 с.
2. Воложин, А.И. Свойства полимерных материалов на основе модифицированных полиамидов / А.И. Воложин, А.П. Солнцев, Л.Л. Миронович, Ю.Р. Юркевич // Журнал прикладной химии, № 7, 1987. – С. 1607–1610.
3. Карданные передачи: конструкции, материалы, применение. / Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, В.А. Струк; под ред. В.А. Струка. – Минск: Тэхналогія, 2006. – 409 с.
4. Биран, В.В. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды. / В.В. Биран, В.А. Струк, В.Г. Савкин, А.И. Воложин. // Доклады Академии наук БССР, 1983. Т. XXVII. № 8. – С. 717–719.

УДК 541.183

Чикунская В. М., Огородников В.А., Щербина Л.А. (БГУТ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ $Zn^{2+}$ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Полиакрилонитрил – перспективный волокнообразующий полимер [1]. Материалы на основе сополимеров акрилонитрила (АН) и 2-акриламид-2-метилпропансульфо кислоты (АМПС) обладают ионообменными свойствами. На кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета пищевых и химических технологий проводятся исследования, направленные на создание ионообменных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила (АН) и изучение их свойств. Целью настоящей работы являлось исследование свойств полимерных сорбентов на основе сополимеров поли[АН-со-АМПС].

Сополимеры поли[АН-со-АМПС] синтезировали методом гомофазного свободнорадикального синтеза в водном растворе роданида натрия в реакторе идеального смешения непрерывного типа. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрилазобисизо-