

Г. А. ГОРОХОВСКИЙ, П. А. ЧЕРНЕНКО, В. А. ВОНСЯЦКИЙ, И. А. ПОПОВ
**ПОВЕРХНОСТНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ В КОНТАКТЕ
С ПОЛИМЕРАМИ И РОЛЬ ПРОДУКТОВ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ
МАКРОМОЛЕКУЛ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 X 1971)

Адсорбционное влияние поверхностноактивных веществ (п.а.в.) на физико-механические свойства твердых тел впервые показано П. А. Ребиндером с сотрудниками (¹⁻⁴). В дальнейшем было отмечено, что пластифицирование металлов наблюдается также в присутствии высокомолекулярных веществ органического происхождения (^{5, 6}). Детальное изучение этого явления позволило сформулировать основные представления о механизме поверхностного диспергирования металлов в присутствии полимеров как п.а.в. (^{7, 8}). Однако утверждение, что функции п.а.в. принадлежат продуктам механодеструкции полимерных макромолекул, оставалось предположительным, поскольку образование активных радикалов в условиях фрикционного нагружения не было показано.

Задача настоящего исследования состояла в нахождении корреляции между кинетическими кривыми износа металлических поверхностей и кинетическими кривыми механодеструкции высокомолекулярных веществ, присутствующих в зоне фрикционного контакта. Экспериментальное решение задачи сводилось к изнашиванию двух контактирующих металлических поверхностей, смазываемых полимерным раствором. Активизация деформации поверхностных слоев металла достигалась при помощи абразивных частиц, которые вводились в смазочный состав. Образцы подвергались трению на специальном приборе, кинематика которого позволяла каждой точке металлического образца описывать на контртеле сложную траекторию в форме укороченной гипоциклоиды. Давление на образец составляло 1 дан·см⁻², скорость перемещения 0,12 м·сек⁻¹.

В качестве абразивной среды применялись микропорошки борида вольфрама (40—28 μ) и карбида титана (3—1 μ). Износ металлического образца (бронзы) регистрировался весовым методом. В качестве смазок использовались полиизобутилен (ПИБ), растворенный в неполярном керосине, и линейный полиуретан (ПУ) на основе гексаметилендиизоцианата и триэтиленгликоля, растворенный в N-метил-2-пирролидоне. Для исключения низкомолекулярных фракций полиуретан был синтезирован в расплаве (⁹) и переосажден из диметилформамидного раствора ацетоном. В связи с этим было достигнуто узкое молекулярновесовое распределение ПУ ($M_z/M_w = 1,15$).

О кинетике механодеструкции изучаемых полимеров (ПИБ и ПУ) судили по убыли концентрации стабильного иминоксильного радикала (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиниперидин-1-оксил) методом электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) Иминоксильный радикал избирательно реагирует с активными радикалами, возникающими при разрыве C—C-связей основной цепи макромолекулы (¹⁰). Этот радикал применяется в качестве счетчика активных радикалов, возникающих, например, в процессе утомления резин (¹¹). В каждом опыте в зону трения поверхностей вводились строго определенные количества полимера и абразива. Спектры э.п.р. записывались на радиоспектрометре РЭ-1301.

Абсолютная концентрация стабильного радикала в образцах определялась путем сравнения с внутренним стандартом $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Проводились также определения молекулярного веса полиуретана по значению характеристической вязкости в N-метил-2-пирролидоне из уравнения: $[\eta] = 6,02 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,630}$ (12). Раствор деструктированного полимера для вискозиметрирования получали путем смывания с металла продуктов износа с последующим отделением их центрифугированием.

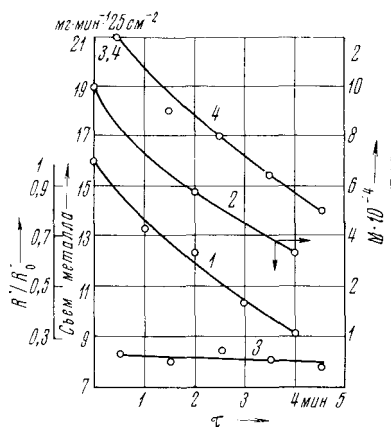


Рис. 1

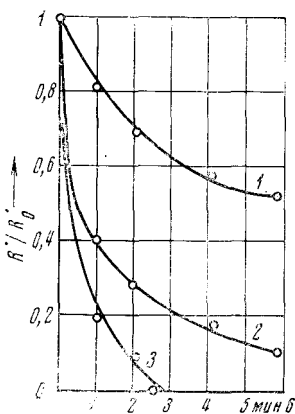


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной концентрации стабильного радикала (1), молекулярного веса ПУ (2) и скорости съема металла в среде борид вольфрама (3) и в среде борид вольфрама + 15% раствор ПУ (4) от продолжительности изнашивания

Рис. 2. Зависимость относительной концентрации стабильного радикала от продолжительности изнашивания в среде карбида титана и 50% раствора ПИБ, $M = 7 \cdot 10^3$ (1), 50% раствора ПИБ, $M = 1,7 \cdot 10^4$ (2), 6% раствора ПИБ, $M = 2 \cdot 10^5$ (3)

На рис. 1 представлены зависимости расхода стабильных радикалов, молекулярного веса ПУ и скорости съема металла от продолжительности изнашивания. Как видно, в течение 5 мин. изнашивания скорость съема металла в абразиве (борид вольфрама) остается практически постоянной. В присутствии абразивной среды, содержащей ПУ, скорость съема металла возрастает. Максимальный эффект наблюдается в первые минуты диспергирования. Со временем диспергирующее влияние полимера уменьшается. За время опыта молекулярный вес ПУ уменьшился в 3 раза. Кривая 3 соответствует изменению относительной концентрации акцептора (иминоксильного радикала) во времени при изнашивании в среде абразив + 15% раствор полиуретана ($M = 1 \cdot 10^5$). Через 5 мин работы концентрация акцептора падает на 70%. Максимальная скорость расхода акцептора наблюдается в первые минуты изнашивания. В дальнейшем скорость расхода акцептора уменьшается. Аналогичные кривые расхода стабильного радикала получены для полиуретанов с $M = 5,2 \cdot 10^4$ и $M = 1,6 \cdot 10^4$. В абразиве, не содержащем полимерной добавки, стабильные радикалы не расходуются.

Расход стабильных радикалов наблюдается также при трении в среде карбида титана + раствор полиизобутилена (рис. 2). В 50% растворе ПИБ с $M = 7 \cdot 10^3$ расход акцептора за 6 мин. составил 55%, в 6% растворе ПИБ с $M = 2 \cdot 10^5$ акцептор израсходовался полностью за 3 мин. Таким образом, максимальный расход акцептора наблюдается в среде ПИБ с большим молекулярным весом.

На рис. 3 представлены зависимости скорости съема стали У-8А при трении в среде карбида титана + ПИБ с молекулярным весом $2 \cdot 10^5$ или

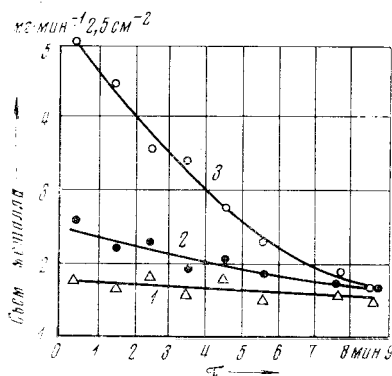


Рис. 3. Зависимость скорости съема металла от продолжительности изнашивания в среде карбида титана (1), карбида титана и 10% ПИБ, $M = 1,7 \cdot 10^4$ (2), 4% ПИБ, $M = 2 \cdot 10^5$ (3)

предельных значений молекулярного веса (определяемых условиями механических воздействий) диспергирующее действие полимера прекращается.

Авторы выражают благодарность Э. Г. Розанцеву за любезно предоставленный препарат иминоксильного радикала.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
30 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде физиков, М., 1928. ² П. А. Ребиндер, Сборн., Математика и естествознание в СССР, Изд. АН СССР, 1938. ³ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической революции, 1, Изд. АН СССР, 1947. ⁴ В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962. ⁵ В. М. Корбут, С. Я. Вейлер, Н. В. Петрова, ДАН, 140, № 5, 1118 (1961). ⁶ В. М. Корбут, С. Я. Вейлер и др., Сборн. Физико-хим. закономерности действия смазок при обработке металлов давлением, Изд. АН СССР, 1963. ⁷ Г. А. Гороховский, Сборн. Трение, смазка и износ деталей машин, 1962, стр. 3. ⁸ Г. А. Гороховский, Сборн. Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах, «Наука», 1968. ⁹ Т. М. Гриценко, А. Л. Кравченко и др., Химические волокна, 1970, стр. 5. ¹⁰ Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 379. ¹¹ А. С. Кузьминский, Р. И. Иванова, Л. В. Гинзбург, Высокомолек. соед., 11, 1, 29 (1969). ¹² И. А. Попов, Т. М. Гриценко и др., Сборн. Синтез и физико-химия полимеров, Киев, № 8, 1970.