

## Исследование свойств трения органопластов на основе кардового фенолфталеинформальдегидного полимера

### Study of the tribological properties of organoplastics based on cardo-phenolphthalein formaldehyde polymer

*М.О. ПАНОВА<sup>1,2</sup>, А.П. КРАСНОВ<sup>2</sup>, И.Ю. ГОРБУНОВА<sup>1</sup>,  
Л.Ф. КЛАБУКОВА<sup>1</sup>, С.Н. САЛАЗКИН<sup>2</sup>, М.Г. ЕЗЕРНИЦКАЯ<sup>2</sup>*

*M.O. PANOVA<sup>1,2</sup>, A.P. KRASNOV<sup>2</sup>, I.YU. GORBUNOVA<sup>1</sup>,  
L.F. KLABUKOVA<sup>1</sup>, S.N. SALAZKIN<sup>2</sup>, M.G. EZERNITSKAYA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН»

<sup>1</sup> D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

<sup>2</sup> A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

maxi4@list.ru

В работе была исследована кардовая фенолфталеинформальдегидная смола в качестве связующего антифрикционных органопластов. Показана роль фталидного цикла в структуре полимера в процессе его отверждения. Представлены экспериментальные данные по влиянию температуры переработки на трибологические и термофрикционные свойства органопластов, армированных полиоксадиазольным волокном.

*Ключевые слова:* фенолфталеинформальдегидная смола, кардовые полимеры, отверждение, коэффициент трения, износ

Cardo-phenolphthalein formaldehyde resin was studied as a binder of antifriction organoplastics. The role of the phthalide cycle in the structure of the polymer during its curing process is shown. Experimental data on the effect of processing temperature on the tribological and thermofriction properties of organoplastics reinforced with polyoxadiazole fiber are presented.

*Keywords:* phenolphthalein formaldehyde resin, cardo- polymers, curing, friction coefficient, wear

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-53-55

#### *Введение*

Органопласты – композиционные материалы, которые включают в себя полимерную матрицу и наполнитель. Чаще всего используют волокна в виде тканей, нитей, жгутов и пр. Они могут быть либо природными, либо синтетически полученными наполнителями. Следует отметить, что свойства исходного наполнителя могут отличаться от свойств полученного изделия в виде композиционного материала, так как полимерная матрица диффундирует в поверхностные слои волокон и происходит их химическое взаимодействие. Достоинства данного материала: стабильные механические свойства при перепадах температур, ударных и циклических нагрузках [1–3]. В наше время всё чаще используют синтетические наполнители, так как они обладают высокими антифрикционными показателями.

Активное использование фенолформальдегидных (ФФ) полимеров связано с их легкой доступностью и достаточно низкой стоимостью первичного сырья, несложным синтезом фенолформальдегидных полимеров и переработкой композитов, а также с их высокими эксплуатационными характеристиками [4].

Были проведены исследования, доказывающие, что армированные износостойкими волокнами фенолформальдегидные смолы обладают низким коэффициентом трения [3]. Таким образом, в качестве связующего для антифрикционных текстолитов используют трибохимически реактивную ФФ-смолу. Она обеспечивает высокие характеристики полимерных композиционных материалов и не уступает термопластичным и терморезистивным полимерам. Такое утверждение стало следствием того, что в качестве связующего разрабатываемого композита использовалась фенолформальдегидная смола.

В данной работе используется сополимер ФФ-40. Данный материал выбран в качестве исследуемого благодаря наличию в структуре кардовой группы, которая придает материалу особые свойства. Получен олигомер путем конденсации фенола, фенолфталеина и формальдегида в щелочной среде. Фенолфталеин и фенол нахо-

дятся в соотношении 40:60. ФФ-40 имеет в повторяющемся звене элемент, который содержит боковую циклическую группировку.

Сополимер ФФ-40 обладает повышенной термостойкостью. Отверждение данного полимера происходит без интенсивного выделения летучих веществ, благодаря чему ФФ-40 можно перерабатывать несложной технологией формования [5–7].

Целью работы является исследование влияния кардового фталидного фрагмента в структуре связующего ФФ-40 на трибологические и термофрикционные свойства органопластов, армированных полиоксадиазольным волокном при разных температурах прессования.

#### *Объекты и методы исследования*

В качестве армирующей подложки органопластов использовали ткань «Арселон» на основе термостойкого, высокомодульного полиоксадиазольного (ПОД) волокна. Применяли два типа связующего: фенолформальдегидная смола резольного типа ФЭЛ-03 (ТУ 2221-026-48090685-2014) и фенолфталеинформальдегидная смола резольного типа ФФ-40 (содержание кардового фталидного фрагмента 16,7% мол.).

Образцы органопластов для трибологических испытаний получали прямым прессованием из препрегов при температуре 160°C и 180°C.

Трибологические свойства определяли на машине торцевого трения И-47 в течение 30 минут при скорости 0,5 м/с,  $P = 15$  МПа, контртело – деталь с тремя стальными шарами Ø 5 мм. Для определения термофрикционных свойств устанавливали нагревательный элемент поверх узла трения. Нагрев производился от комнатной температуры до 180°C, скорость 0,5 м/с,  $P = 0,035$  МПа, контртело – втулка с уменьшенной площадью. Коэффициент трения фиксировали непрерывно, износ – после проведения испытаний.

Изучение изменения вязкости связующих в процессе отверждения (до точки гелеобразования) проводили на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1.» с рабочим узлом конус-плоскость.

Исследуемую композицию помещали на рабочую поверхность прибора и каждую секунду фиксировали изменение параметра  $\alpha$  в изотермическом режиме при температурах 100°C, 110°C, 120°C.

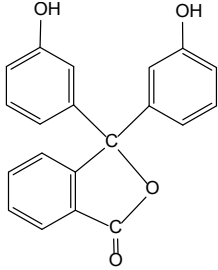
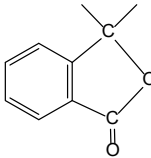
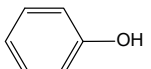
Инфракрасные (ИК) спектры образцов снимали на приставке НПВО с алмазным элементом фирмы Sresac.

Микроструктура образцов исследовалась при помощи оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете на лабораторном микроскопе «Биомед ММР-1». Для фотосъемки использовалась цифровая фотокамера DCM 500 с разрешением сенсора 5 Мпикс.

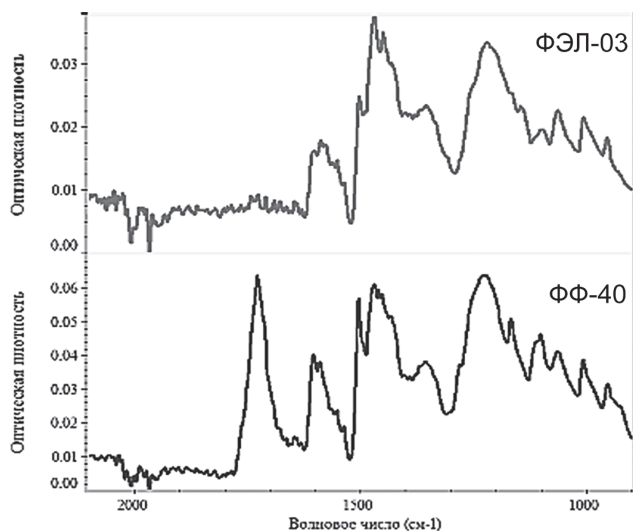
*Обсуждение результатов*

Структура ФФ-40 характеризуется наличием кардовой группы, общий объем которой составляет 297,4 Å<sup>3</sup>, что в три раза превышает объем фенола, входящего в сетку полимера. При этом фталидный фрагмент, объем которого составляет 107,6 Å<sup>3</sup> является частью основной цепи, но неактивен, за счет чего формируется более редкая сетка.

**Таблица 1. Объемы фрагментов полимерной сетки ФФ-40.**

Структурная схема	Объем, Å <sup>3</sup>
	297,4
	107,6
	94,9

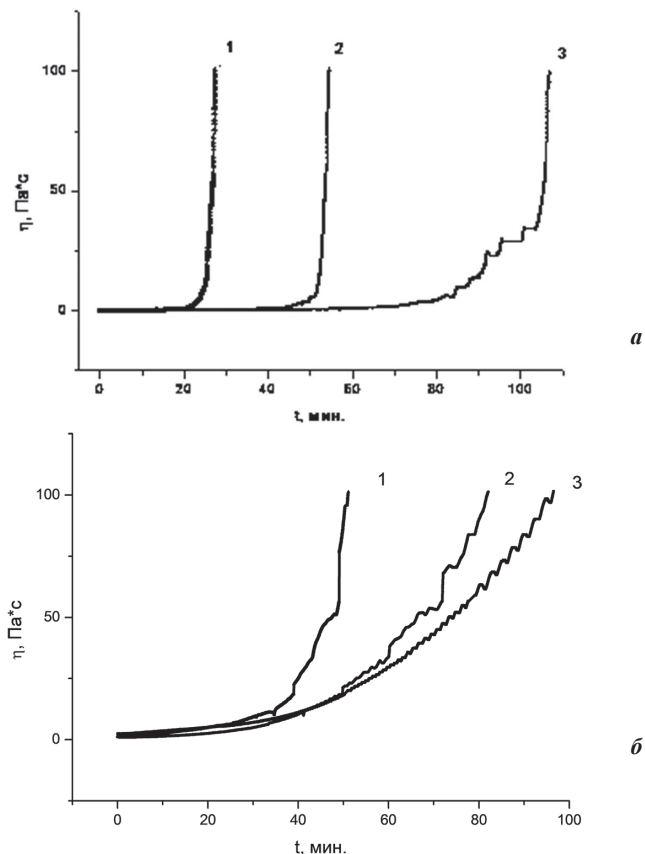
Строение фталидсодержащего связующего подтверждено результатами ИК-спектров (рис. 1). Наличие фталидного цикла в п-положении к фенольному ядру подтверждается присутствием в его ИК-спектре интенсивной полосы с максимумом 1734 см<sup>-1</sup>. Строение основной цепи сказывается и на реакционной способности полимера.



**Рис. 1. ИК-спектры ФЭЛ-03 и ФФ-40.**

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения материалов и изделий на основе реакционноспособных олигомеров и имеет не только практическое, но и научное значение.

Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что в случае ФФ-40 на протяжении всего процесса наблюдается плавное увеличение вязкости вплоть до точки гелеобразования (рис. 2б). Для фенолформальдегидной смолы, напротив, характерно резкое возрастание вязкости на конечном этапе (рис. 2а).



**Рис. 2. Зависимость вязкости от времени для фенолформальдегидной смолы ФЭЛ-03 (а) и фенолфталеинформальдегидной смолы ФФ-40 (б) при температурах отверждения: (1) – 120°C, (2) – 110°C, (3) – 100°C.**

Время гелеобразования для всех исследуемых композиций представлено в таблице 2.

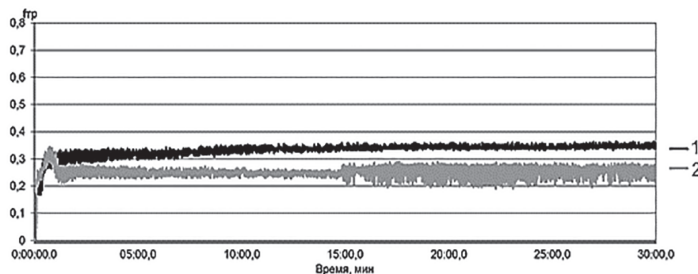
**Таблица 2. Время гелеобразования для исследуемых композиций.**

Исследуемая смола	Время гелеобразования, мин. (при температуре, °C)		
	100°	110°	120°
ФЭЛ-03	107,1	60,7	30,5
ФФ-40	96,6	82,6	52,5

Снижение времени гелеобразования с увеличением температуры характерно для обеих смол, однако в случае ФФ-40 не происходит настолько интенсивного уменьшения времени гелеобразования, как для фенолформальдегидного полимера.

Исследование трибологических характеристик.

Смолу ФЭЛ-03 прессуют при более низких температурах (150–160°C) по сравнению с ФФ-40, для которой требуется температура переработки около 180°C.



**Рис. 3. Влияние температуры прессования на трение органоластов на основе ФФ-40: (1) T<sub>пр</sub> = 160°C, (2) T<sub>пр</sub> = 180°C.**

Как видно из рис. 3, при высокой температуре прессования (T<sub>пр</sub> = 180°C) у ФФ-40 формируется оптимальная поверхность, которая имеет более низкий коэффициент трения и износ до термообработки. Вероятно, это связано с тем, что прессование при 180°C позволяет структуре данного связующего практически полностью отвердиться и образовать более шпунтую сетку.

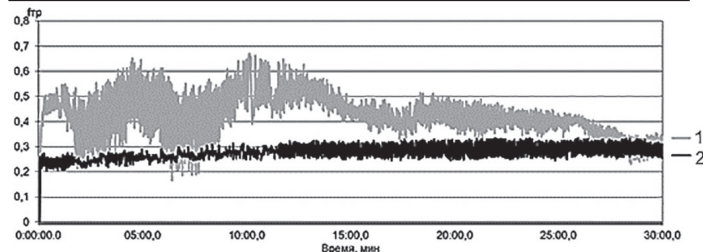
Трение органоластов на основе фенолоформальдегидной смолы ФЭЛ-03 (рис. 4), напротив, характеризуется большей стабильностью и относительно низким коэффициентом трения при температуре

прессования 160°C. В то время как трение отпрессованных при 180°C образцов имеет фрикционный характер на начальном этапе.

Износ во всех случаях был незначительным и не превышал 0,5 мг.

**Таблица 3. Износ органоластов после трибологических испытаний.**

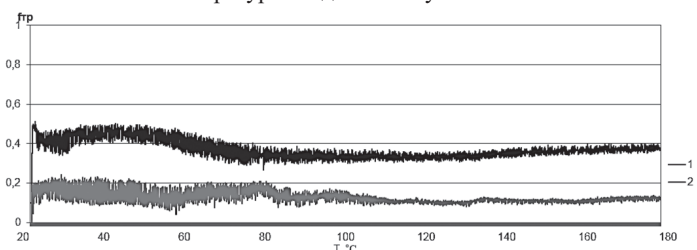
Состав органоласта	Температура прессования, °C	Износ, мг
Арселон + ФФ-40	160°C	0,4
Арселон + ФФ-40	180°C	0,2
Арселон + ФЭЛ-03	160°C	0,2
Арселон + ФЭЛ-03	180°C	0,4



**Рис. 4. Влияние температуры прессования на трение органоластов на основе ФЭЛ-03: (1)  $T_{пр} = 180^\circ\text{C}$ , (2)  $T_{пр} = 160^\circ\text{C}$ .**

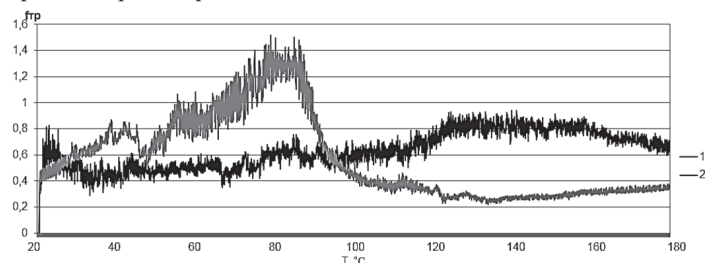
#### Исследование термофрикционных характеристик

На рис. 5 представлены термофрикционные зависимости органоластов со связующим ФФ-40 при  $T_{пр} = 180^\circ\text{C}$  (кривая 1) и  $T_{пр} = 160^\circ\text{C}$  (кривая 2). В обоих случаях процесс трения стабилен, однако коэффициент трения органоласта, отпрессованного при 180°C, значительно ниже. Вероятно, такое поведение связано с тем, что на поверхности образца образуется слой полимера с резко выраженным градиентом механических свойств, чему может способствовать армирующее волокно. Однако при пониженной температуре переработки (160°C) связующее ФФ-40 недоотверждается, что облегчает разрыв полимерной сетки при совместном влиянии деструкционных факторов в процессе термофрикционных испытаний – высокой температуры и сдвиговых усилий.



**Рис. 5. Влияние температуры прессования на термофрикционные свойства органоластов на основе ФФ-40: (1)  $T_{пр} = 180^\circ\text{C}$ , (2)  $T_{пр} = 160^\circ\text{C}$ .**

Из результатов термофрикционных испытаний можно сделать вывод о том, что связующее ФЭЛ-03 ведёт себя нестабильно, а также имеет коэффициент трения выше по сравнению со связующим ФФ-40 (рис. 6). При этом, как и при трении без нагрева, повышенная температура прессования (180°C) приводит к дестабилизации процесса трения органоласта на основе ФЭЛ-03.



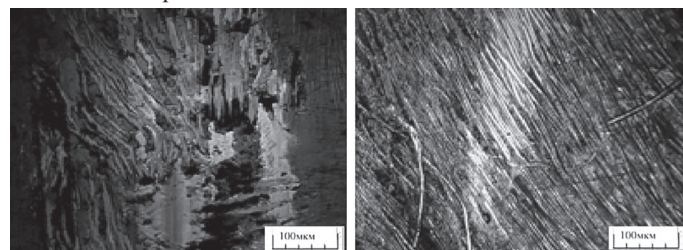
**Рис. 6. Влияние температуры прессования на термофрикционные свойства органоластов на основе ФЭЛ-03: (1)  $T_{пр} = 180^\circ\text{C}$ , (2)  $T_{пр} = 160^\circ\text{C}$ .**

Большой износ органоластов при температуре прессования 160°C связан с тем, что при проведении термофрикционных испытаний, наряду с другими факторами, влияющими на износ, выделяется большое количество низкомолекулярных продуктов (табл. 4). Вероятно, при более высокой температуре переработки (180°C) удаление низкомолекулярных продуктов происходит более интенсивно еще на стадии прессования, что приводит к снижению износа.

**Таблица 4. Износ органоластов после термофрикционных испытаний.**

Состав органоласта	Температура прессования, °C	Износ, мг
Арселон + ФФ-40	160°C	17,5
Арселон + ФФ-40	180°C	6
Арселон + ФЭЛ-03	160°C	14
Арселон + ФЭЛ-03	180°C	8

Методом оптической микроскопии была изучена поверхность образцов после термофрикционных испытаний (рис. 7). На фотографиях можно видеть, что на поверхности образцов происходят деструкционные процессы в структуре полимера ФЭЛ-03, что выражается наличием обугленных фрагментов. Что касается связующего ФФ-40, то на поверхности не наблюдается жесткой деструкции. Такие наблюдения позволяют сделать вывод о том, что связующее ФФ-40 имеет более высокую термофрикционную стабильность по сравнению с ФЭЛ-03.



**Рис. 7. Поверхность трения ФФ органоластов на основе ПОД волокон после термофрикционных испытаний, термообработанных 6 часов при 120°C (а) образец ФЭЛ-03 и (б) ФФ-40 (увеличение  $\times 100$ ).**

#### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии температуры прессования на трибологические и термофрикционные свойства органоластов. Во всех случаях при использовании кардовой фенолфталеинформальдегидной смолы в качестве связующего были получены лучшие результаты – пониженный и стабильный коэффициент трения, низкая амплитуда колебания. Это обусловлено наличием нереакционноспособного фталидного цикла, способствующего формированию регулярных структур полимерной сетки при отверждении.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (Проект № П7-2019).

#### Литература

1. Чердниченко В.С. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: Учеб. для вузов. В 2 т. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. – Т.1. Элементы теоретических основ материаловедения и технологии получения материалов. – 448 с.
2. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
3. Буяев Д.И., Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С., Афоничева О.В., Голубь А.Ю., Горошков М.В., Бузин М.И. Влияние химического строения и структуры полиарамидных и полиоксадиазольных волокон на трение органоластов // Трение и износ. – 2016. – №4. – С. 452–459.
4. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 15–28.
5. Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Северов А.А., Назмутдинова И.Х., Желтакова С.Г., Бурлуцкий В.Ф., Киселев Б.А., Яременко В.В. Фенолфталеинсодержащие термореактивные сополимеры // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т (А) 10. – №5. – С. 1085–1091.
6. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Клеменкова З.С., Бузин М.И., Швец Н. И., Застрогина О. Б. Фенолформальдегидные фталидсодержащие новолаки, отверждаемые с минимальным выделением низкомолекулярных веществ, и шитые сополимеры на их основе // Пластические массы. – 2016, №. 9–10. – С. 18–21.
7. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. и др. Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего монофенола // Пластические массы. – 2011. – №4. – С. 16–20.