

УДК 678.5(0.88.8)

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПЛАСТМАСС

И. А. Грибова, О. В. Виноградова

Рассмотрены пути создания антифрикционных самосмазывающихся пластмасс (АСП). Показана перспективность разработки АСП на основе не обладающих в ненаполненном виде низким коэффициентом трения полимерных связующих в сочетании с наполнителем — твердой смазкой. Сформулированы основные физико-химические требования, предъявляемые к используемым в качестве связующих полимерам. Обсуждены возможные химические превращения полимерного связующего и наполнителя в процессе трения. Обобщены литературные данные по влиянию химической природы полимерного связующего на свойства антифрикционных материалов.

Библиография — 211 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Пути создания термостойких антифрикционных самосмазывающихся пластмасс	178
III. Химические превращения полимерного связующего и наполнителя в процессе трения	187
IV. Свойства некоторых термостойких антифрикционных пластмасс	191

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно большое количество антифрикционных полимерных материалов, которые могут быть использованы в узлах трения. По своим антифрикционным свойствам полимерные материалы намного эффективнее антифрикционных сплавов¹⁻⁶, графитистых и маслonaполненных бронз⁷. Полимерные антифрикционные материалы отличаются легкостью изготовления изделий, малым удельным весом, хорошими антифрикционными свойствами и способностью полимеров к модификации свойств путем простых технологических операций. Применение полимерных материалов в узлах трения осуществляется различными способами: покрытием металлической поверхности тонким слоем полимера, изготовлением деталей из блоков полимера без наполнителей и с наполнителями, пропиткой полимером пористых металлических основ⁸.

В настоящее время к материалам, обладающим антифрикционными свойствами, предъявляются все более жесткие требования — высокая термо- и теплостойкость, вибропрочность, стойкость к действию радиации, хорошая обрабатываемость. Эти материалы должны обеспечивать работу узлов трения в экстремальных условиях: высокие (до +500°С) и низкие (до -200°С) температуры, агрессивные среды, глубокий вакуум, большие скорости и высокие удельные нагрузки. Применение жидких смазок в этих условиях неэффективно.

В связи с этим внимание исследователей привлекают композиционные материалы, в которых совмещаются функции конструкционного материала и смазки. Создание композиционных материалов с заданными свой-

ствами представляет собой весьма сложную задачу. Следует учитывать природу полимерного связующего, свойства, состав и количество введенных наполнителей, а также химические и физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии полимера и наполнителей⁹⁻¹³.

Вопросу трения твердых тел, в том числе полимерных антифрикционных материалов, посвящены многочисленные исследования, которые обобщены в монографиях¹⁶⁻²⁸, трудах конференций²⁹⁻³¹, обзорных статьях³²⁻³⁶ и отдельных публикациях³⁷⁻⁴². Однако в основе этих исследований лежат вопросы механики, технологии и физико-химии наполненных систем. Химическим аспектам создания антифрикционных пластмасс уделено значительно меньшее внимание.

Целью данного обзора является рассмотрение вопроса о влиянии химической природы полимерного связующего на свойства антифрикционного материала, а также на химические и физико-химические превращения компонентов системы в процессе трения.

II. ПУТИ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ АНТИФРИКЦИОННЫХ САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ ПЛАСТМАСС

Существуют два принципиально различных пути создания антифрикционных самосмазывающихся пластмасс (АСП). Первый путь, широко, освещенный в литературе, — создание материалов на основе политетрафторэтилена^{21, 43-52}, тиоколов^{53, 54} и других полимеров, обладающих хорошими смазывающими свойствами и низким коэффициентом трения (менее 0,1). В этом случае смазывающей основой является сам полимер, а введение наполнителей приводит лишь к улучшению его физико-механических свойств: повышению теплопроводности, износостойкости, твердости, прочности, теплостойкости, уменьшению хладотекучести.

Вторым путем создания АСП является получение материалов на основе полимеров со сравнительно высоким коэффициентом трения (0,1—0,5). К таким полимерам относятся полиуглеводороды, полигалогенуглеводороды, полиамиды, полиэферы, полиуретаны, фенольные смолы и др. Для использования таких полимеров в узлах сухого трения в их состав, как правило, вводят твердые или жидкие смазки. Этот путь создания АСП стал возможен после исследований в области высоконаполненных полимеров, выполненных в 1949—50 гг. академиком П. А. Ребиндером и его школой^{55, 56}. Второй путь является наиболее перспективным, так как открывает широкие возможности для целенаправленного поиска связующих для АСП среди большого числа известных и новых полимеров.

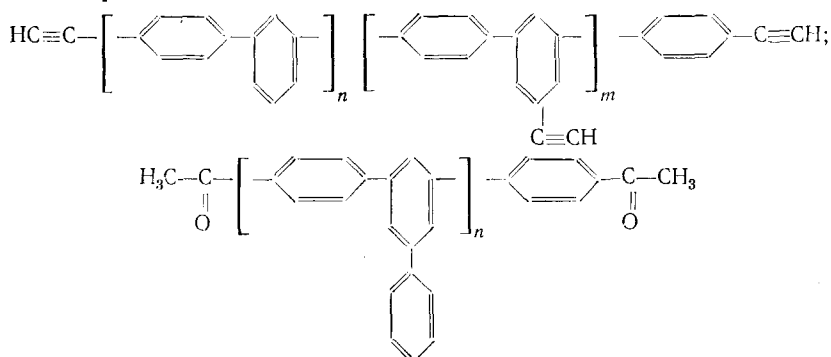
Для решения задачи создания тепло- и термостойких антифрикционных самосмазывающихся пластмасс, необходимых современной технике, в ИНЭОС АН СССР под руководством академика В. В. Коршака были проведены широкие исследования в области наполненных антифрикционных полимерных систем. Эти исследования включали изучение влияния химического строения полимеров, их физической структуры, а также химической природы наполнителя и прочности связи полимер — наполнитель на свойства антифрикционных пластмасс; изучение поведения наполненных систем при повышенных температурах в процессе трения, а также вопросов структурообразования и синтеза сетчатых полимеров в присутствии наполнителей в условиях переработки; изучение свойств и стабилизации наполненных полимеров.

Успехи, достигнутые в области синтеза термостойких полимеров, установления зависимости между химическим строением полимеров и их свойствами, разнотипности полимеров открыли широкие возможности для создания антифрикционных пластмасс на их основе⁵⁷⁻⁵⁹. В качестве

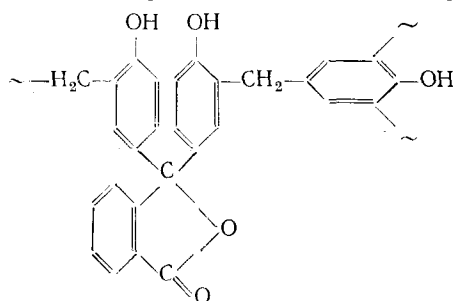
связующих при разработке АСП использовались как термопластичные, так и термореактивные полимеры различного химического строения. В основном были выбраны перечисленные ниже представители новых классов термостойких жесткоцепных органических и элементоорганических полимеров, содержащие в цепи циклы, объемные боковые группы, гетерогруппы, поперечные связи (к таким полимерам относятся полифенилены, фенолфталеинфенолоформальдегидные полимеры, полиарилаты, полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полифенилхиноксалины, полиоксадиазолы, полицианаты и др., а также бор-, кремний-, фосфор- и серусодержащие полимеры).

А. Карбоцепные полимеры

1. Полифенилены^{85, 86, 91}

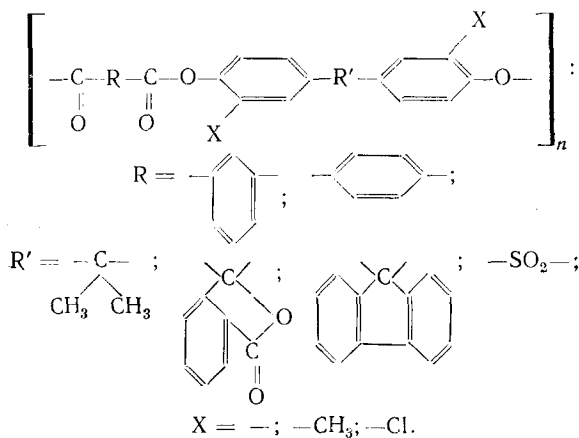


2. Фенолфталеинфенолоформальдегидные полимеры^{66, 70, 82, 91}

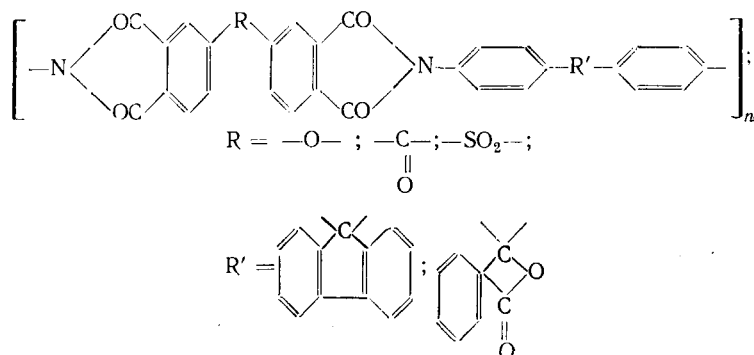
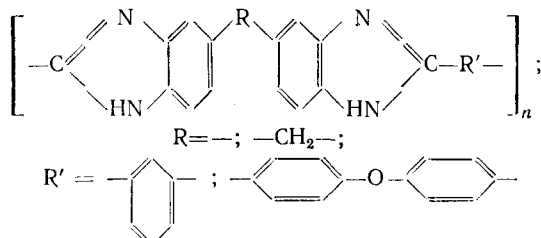
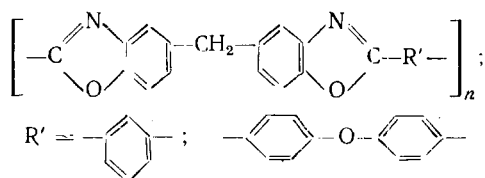
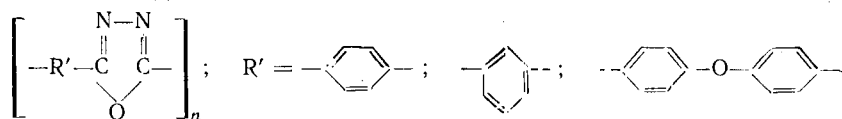
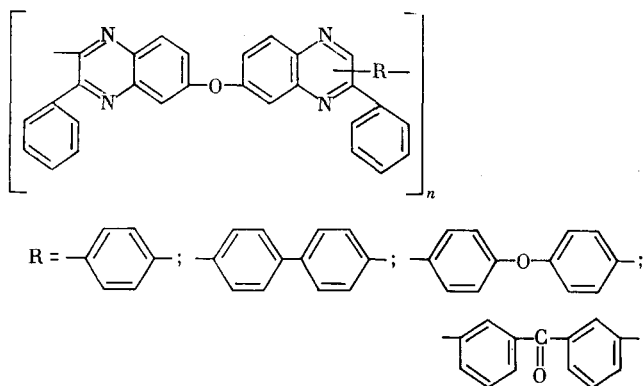


Б. Гетероцепные полимеры

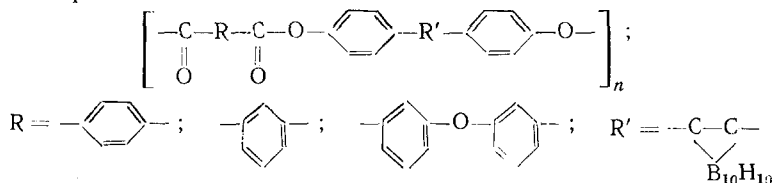
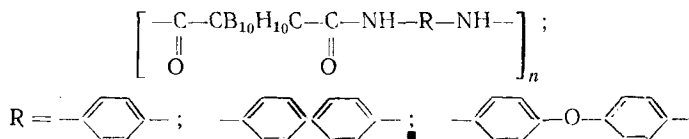
1. Полиарилаты^{71, 72, 81, 82, 91}



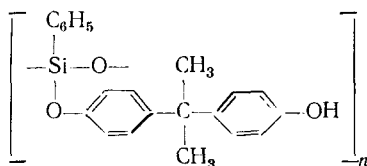
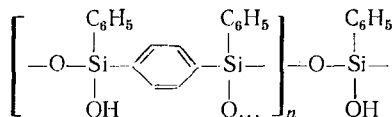
В. Гетероциклопепные полимеры

1. Полиимиды^{71, 74, 82}2. Полибензимидазолы⁷³3. Полибензоксазолы⁹¹4. Полиоксадиазолы⁶⁰5. Полифенилхиноксалины^{74, 79, 87, 90}

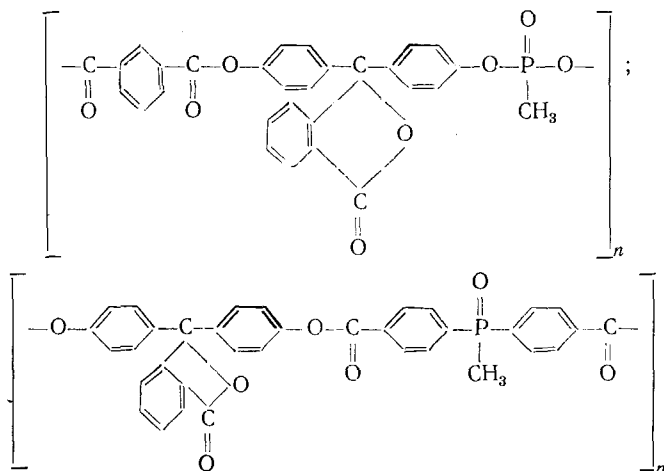
Г. Борсодержащие полимеры

1. Полиарилаты^{68, 75, 93-96}2. Полиамиды^{68, 75, 93-96}

Д. Кремнийсодержащие полимеры

1. Полимер Б-1⁶³2. Полифениленфенилсилоксан^{76, 91}

Е. Фосфорсодержащие полимеры

1. Полиэфиры^{78, 81, 91}

На основе этих полимеров Коршак с сотр.⁶⁰⁻⁸⁷ разработали новые термостойкие антифрикционные материалы, обладающие рядом ценных свойств.

Существенное внимание было уделено изучению поведения наполненных полимерных систем в процессе трения при повышенных темпера-

турах и выявлению роли полимерного связующего, поскольку при высокой температуре происходит значительное изменение физико-механических и антифрикционных свойств АСП⁸⁰⁻⁸⁶. На примере изучения термофрикционных свойств ряда термостойких полимеров (полиарилатов, полиимидов, фенолфталеинфенолоформальдегидного полимера), наполненных MoS_2 , Коршак с сотр.^{81, 82, 91} показали, что зависимость коэффициента трения от температуры для всех наполненных полимеров имеет общий вид и характеризуется наличием нескольких зон трения — зона минимального коэффициента трения, зона возрастания коэффициента трения, зона нестабильного трения, зона снижения коэффициента трения⁸² (см. рис. 1, 2), причем интенсивный рост коэффициента трения наблюдается значительно ниже температуры стеклования полимеров.

Исследование релаксационных и термоаутогезионных свойств АСП на основе полиарилатов и полиимидов в широком диапазоне температур показало⁸², что температурные границы изменения этих свойств совпадают с температурными границами зон трения.

Анализ поведения большого числа наполненных систем на основе полимеров различного химического строения при термофрикционных испытаниях, изучение релаксационных, термоаутогезионных свойств полимеров в широком интервале температур, определение молекулярной массы и характеристической вязкости до и после испытаний в различных условиях позволили Коршаку с сотр.⁸² считать, что изменение коэффициента трения с температурой обусловлено в значительной мере строением и свойствами полимерного связующего. На основании полученных данных авторами были сформулированы основные физико-химические требования, предъявляемые к полимерам, используемым в качестве связующих при разработке термостойких антифрикционных пластмасс: полимерные связующие должны обладать высокой тепло- и термостойкостью и термоокислительной стабильностью; в химической и физической структуре таких полимеров не должно быть подвижных фрагментов, способных к переходу в лабильное состояние при температурах ниже границы их теплостойкости. Этим требованиям в значительной мере удовлетворяют полимеры, содержащие в цепи циклы, объемные боковые группы, гетерогруппы, полярные связи.

Большое внимание при разработке термостойких самосмазывающихся материалов на основе термопластичных полимеров было уделено исследованию влияния химического строения звена макромолекулы на термофрикционные свойства наполненных систем.

На примере полиарилатов различного химического строения Коршак с сотр.⁸¹ показали, что присутствие в звене макромолекулы карбодовых группировок, таких как фталидная и флуореновая, приводит к расширению температурных границ зоны стабильного и низкого коэффициента трения (рис. 1). Изомерия дикарбоновых кислот (использование изофталевой или терефталевой кислоты) приводит к сдвигу зоны «заедания» на 30—50° в сторону более высоких температур при переходе от *m*- к *p*-изомеру. Увеличение межцепного взаимодействия в макромолекуле полиарилатов за счет введения полярных заместителей (Cl) в ароматическое ядро бисфенола, сопровождается возрастанием коэффициента трения материалов во всем диапазоне температур. Из полученных результатов следует, что с повышением жесткости макромолекул полиарилатов за счет увеличения числа ароматических ядер, наличия карбодовых группировок расширяются температурные границы эффективного применения АСП⁸¹.

Одним из факторов, приводящих к уменьшению подвижности полимерных цепей, является наличие в звене макромолекулы конденсиро-

ванных циклических группировок (бензоксазольных, бензимидазольных, пиромеллитимидных). Это приводит к значительному увеличению теплостойкости полимеров. Как правило, у таких полимеров теплостойкость превосходит термостойкость, и потому в большинстве случаев они не плавятся, что затрудняет их переработку⁵⁸. Вводя в звено макромолекулы полимера подвижные узлы — «шарнирные» гетероатомы (кислород, серу), объемные заместители или такие гетерогруппы, как карбоильная и сульфоновая, в ряде случаев получают полимеры, обладающие достаточно высокой теплостойкостью и в то же время способные

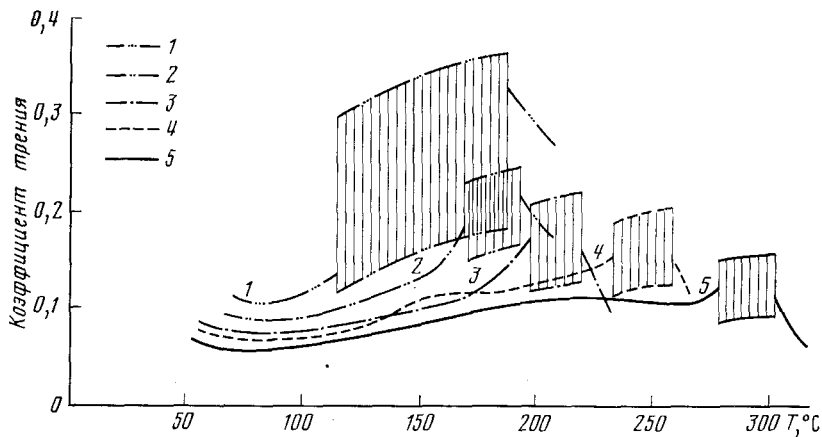
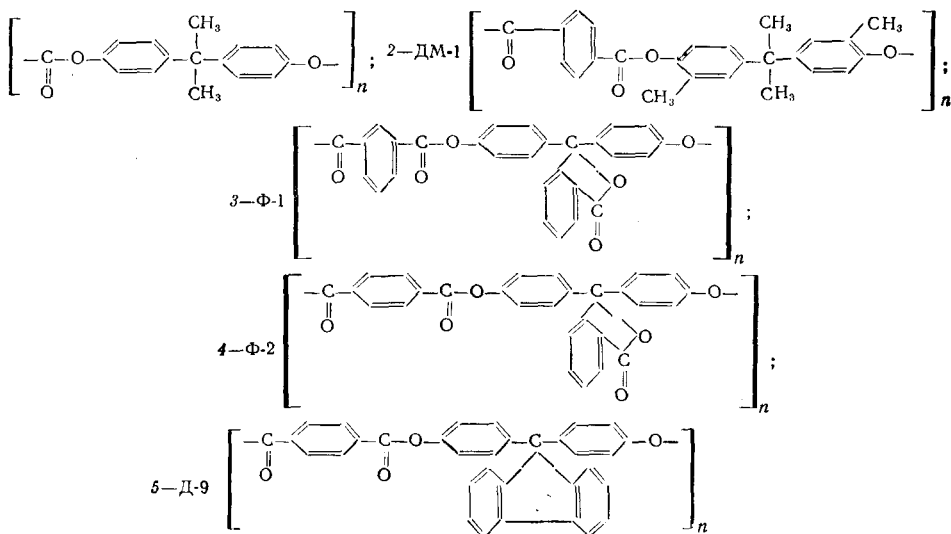


Рис. 1. Термофрикционные свойства АСП на основе полиарилатов различного химического строения: 1 — дифлоп



размягчаться при температурах ниже их температуры разложения. На рис. 2 приведены результаты термофрикционных испытаний АСП на основе полиимидов, содержащих такие «шарнирные» гетерогруппы и гетероатомы. Как видно из сравнения рис. 1 и рис. 2, антифрикционные пластмассы на основе полиимидов, в отличие от пластмасс на основе полиарилатов, обладают более высоким коэффициентом трения, что обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием полимерных цепей^{81, 82, 91}. Химическая природа «шарнирного» гетероатома или гете-

рогруппы в звене макромолекулы полиимидов оказывает существенное влияние на термофрикционные свойства. Так, введение атомов кислорода в диаминную и диангидридную компоненты, придающее повышенную гибкость полимерной цепи, обуславливает увеличение коэффициента трения и сужение температурных границ зоны минимального коэффициента трения. Увеличение жесткости цепи полиимидов за счет введения мостиковых гетерогрупп (карбонильной и сульфоновой) в диангидридную компоненту или объемных заместителей в диаминную компоненту приводит к возрастанию твердости материала, снижению коэффициента трения и расширению температурных границ зон трения.

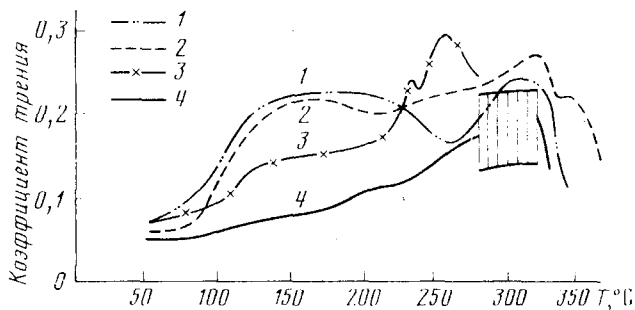
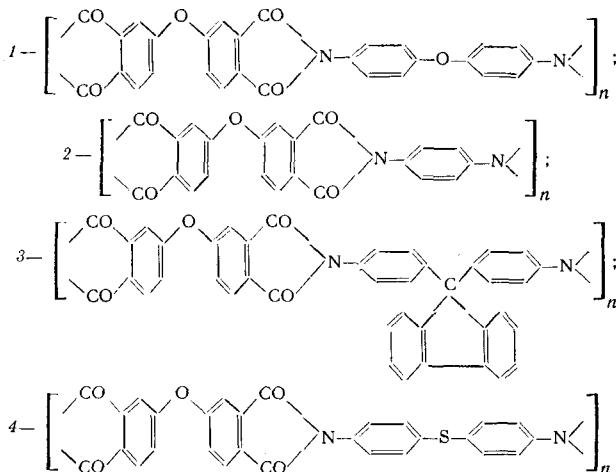


Рис. 2. Термофрикционные свойства АСП на основе полиимидов различного химического строения:



Уменьшение подвижности цепей макромолекулы достигается также образованием сшитых структур. Была исследована возможность формирования сетчатых структур полимеров из олигомеров (реактофены, ацефены, фенолоформальдегидные олигомеры)^{65, 66, 70, 83} из полимеров (полифенилхиноксалины, полиимиды)^{82, 89–91} в присутствии наполнителей. Коршак с сотр.^{66, 82} на примере АСП на основе фенолфталеинфенолоформальдегидного полимера (ФФ-40) различной степени отверждения показали, что с увеличением степени отверждения полимера коэффициент трения возрастает, а износ уменьшается. По мнению авторов⁶⁶, начало возрастания коэффициента трения при невысоких температурах (~80°С) и в узком интервале температур (80–90°С) обусловлено

особым характером строения фенолоформальдегидных полимеров — наличием в пространственной сетке двух типов узлов: химических (стабильных) и физических (лабильных), образованных водородными связями.

У антифрикционных пластмасс на основе малоотвержденного полимера в интервале температур, при которых происходит размягчение материала, сопровождаемое ростом прочности термоаутогезионной связи, наблюдается нестабильный характер трения и возрастание коэффициента трения. С увеличением степени отверждения фенолфталеинфенолоформальдегидного полимера в зоне начала его размягчения возрастает вязкость фрикционного контакта. Однако прочность возникающей аутогезионной связи еще достаточно низка, в связи с чем трение в этой зоне имеет стабильный характер⁶⁶.

Широкие возможности для получения новых теплостойких АСП с хорошими физико-механическими свойствами открывает использование полимеров, способных образовывать в процессе переработки сшитые структуры. На примере циклоцепных полимеров — полифенилхиноксалинов исследована возможность формирования сшитой структуры за счет использования сшивающих добавок с реакционноспособными группами (терефталевый альдегид, тетранитрил пиромеллитовой кислоты и др.); для этой цели использовались также «самозашивающиеся» полифенилхиноксалины, в структуре которых содержатся реакционноспособные карбонильные группы^{89–91}. Установлено, что материалы на основе полимеров сшитой структуры обладают стабильным коэффициентом трения и большей износостойкостью при повышенных температурах.

Значительное внимание уделяется исследованию влияния химического строения звена элементоорганических полимеров на антифрикционные свойства АСП⁶⁶. Использование этих полимеров в качестве связующих для АСП представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как многие из них обладают высокой тепло- и термостойкостью, а также рядом специфических свойств: негорючестью, стойкостью к действию ионизирующих излучений, гидрофобностью. Свойства АСП определяются не только природой гетероатома, но и условиями формирования наполненной системы, химическим строением звена макромолекулы⁸¹.

Большой интерес с точки зрения создания термостойких АСП представляет использование в качестве связующих полимеров, в макромолекулы которых введены карборановые группировки, оказывающие значительное влияние на поведение этих полимеров при повышенных температурах^{92–94}. Исследование *о*-, *м*- и *п*-карборансодержащих полиамидов и полиэфиров показало^{93–96}, что при 400–500°С эти полимеры образуют «вторичные» структуры (пирополикарбораны) — термостабильные, сшитые, недеформируемые полимерные продукты. Структура и свойства пирополикарборанов зависят от метода синтеза, изомерии карборанового ядра, его расположения в звене макромолекулы. Наибольшей склонностью к образованию недеформируемых, термостойких пирополикарборанов обладают *м*-карборансодержащий полиамид и полиэфир, содержащий *о*-карборановую группу в бисфенольной части макромолекулы. На основе карборансодержащих полимеров возможно создание наполненных антифрикционных материалов двух типов: а) термопластичных, обладающих повышенной износостойкостью и термостабильностью при трении (до 350°С), и б) сшитых, недеформируемых, работоспособных в условиях сухого трения при 350–400°С. Коршак с сотр.^{68, 75} создали новые термо- и теплостойкие АСП на основе карборансодержащих полиамидов, полиэфиров и наполнителей, работоспособные в узлах сухого

трения в отсутствие жидкой смазки до 400°С. Показано, что снижение коэффициента трения при 300—400°С для разработанных материалов в значительной мере определяется способностью катборансодержащих полимеров выделять водород при этих температурах⁹¹.

Работы^{63, 76, 81} посвящены созданию АСП на основе кремний-, фосфор- и серусодержащих полимеров. В области фосфорсодержащих полимеров и мономеров обнаружено интересное свойство — стабилизация и модификация наполненных систем, что позволяет значительно расширить температурные границы применения материалов.

Большое внимание уделяется установлению зависимости между химическим строением полимеров и износостойкостью наполненных систем на их основе. Данные, полученные Коршаком с сотр.⁹¹, показывают, что создание термостойких износостойких материалов является сложной задачей, которая не может быть решена путем использования лишь более термостойких связующих и наполнителей, поскольку увеличение жесткости цепи макромолекулы приводит к значительному возрастанию вязкости расплава и повышению температуры переработки вплоть до начала термодеструкции полимера.

Существенное влияние на термофрикционные свойства оказывает физическая структура жесткоцепных полимеров, которая может формироваться как в процессе синтеза, так и при последующей термообработке. Коршак и др.⁹⁷ при исследовании термофрикционных свойств наполненных дисульфидом молибдена полиарилатов различной надмолекулярной структуры (глобулярной и фибриллярной) показали, что во всем диапазоне температур величина коэффициента трения выше у образцов на основе полимера с фибриллярной структурой, что обусловлено его большей эластичностью и меньшей твердостью. Снижение температурных границ работоспособности в условиях трения для АСП на основе полиарилата с фибриллярной структурой связано с большей чувствительностью к температуре более сложных фибриллярных надмолекулярных образований.

Влияние надмолекулярной структуры на термофрикционные свойства АСП при использовании в качестве связующего поли(*m*-фениленизофталамида) (фенилона) исследовано в работе⁹⁸. На основании полученных данных были разработаны новые антифрикционные пластмассы на основе самоармирующихся полимеров, имеющих одно и то же химическое строение, но различный тип надмолекулярной структуры, что обуславливало оптимальное сочетание фрикционных и прочностных свойств⁷².

Белый с сотр.^{99–101} широко применили трибометрический метод для изучения влияния надмолекулярных образований на процессы трения полимеров, а также для исследования самосмазывающихся композиций на основе полимеров и сухих смазок. Эти исследования дают возможность оценить механизм трения самосмазывающихся материалов, влияние компонентов, их природы, дисперсности и физико-механических свойств на фрикционное поведение композиционного материала.

Таким образом, приведенные данные указывают на существенное влияние как химического строения звена и цепи макромолекулы, так и физической структуры полимеров на термофрикционные свойства наполненных систем. В то же время необходимо учитывать, что в формировании структуры и свойств наполненных систем важную роль играет и наполнитель, который должен обеспечить не только высокие смазывающие свойства материалов, но и их достаточную прочность^{84, 86, 97, 102, 103}. Структура наполненной системы, ее свойства зависят как от природы наполнителя, так и от количественного содержания его в системе.

В зависимости от степени наполнения все материалы по своей смазывающей способности можно разделить на две группы^{71, 103}. К первой группе относятся АСП, содержащие не более 15—30% полимера. Они обладают низким коэффициентом трения (0,04—0,12) и высокой износостойкостью. Для второй группы образцов, содержащих более 15—30% полимерного связующего, характерен неустановившийся режим сухого трения и высокий коэффициент трения. Граница «самосмазываемости» зависит от химического строения полимерного связующего, и с увеличением жесткости цепи макромолекул сдвигается в сторону большего содержания полимера в композиции АСП. В пределах «самосмазываемости» все материалы обладают высокой износостойкостью.

В качестве наполнителей — твердых смазок¹⁰⁴ в АСП используют дисульфид молибдена^{105, 106}, графит¹⁰⁷, дисульфид вольфрама¹⁰⁸, фторированный графит¹⁰⁹, сульфиды металлов¹¹⁰, нитрид бора¹¹¹, окислы Pb, Mo, Co, Zn, Sn, Cu и других металлов, фториды металлов и другие твердые материалы¹¹².

При создании многокомпонентных АСП следует учитывать сложные химические и физико-химические процессы, протекающие в полимерном связующем, наполнителях, а также в пограничных слоях в зоне контакта связующего и наполнителей при формировании наполненной системы. Механические характеристики наполненных полимеров во многом зависят от адгезионной связи на границе полимер — наполнитель^{9, 10, 15, 29, 113, 114}. Обнаружен⁹⁸ особый характер взаимодействия компонентов на границе раздела полимер — наполнитель, проявляющийся в ориентации полимера в виде тонких полимерных пленок вдоль граней кристаллов наполнителя (MoS_2). Полагают, что эти пленки осуществляют сцепление между кристаллами наполнителя. Следует отметить, что даже при высоком содержании наполнителя в АСП в некоторых случаях толщина пленки достигает нескольких микрон. В зависимости от содержания наполнителя в АСП и от его химической природы он проявляет пластифицирующее или упрочняющее действие⁸³.

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ

Современные АСП в основном представляют собой наполненные многокомпонентные полимерные системы, в которые кроме твердых смазок вводятся различные порошкообразные наполнители: металлические порошки, коксовая мука, кварц, двуокись титана и др., а также волокнистые наполнители — целлюлозное, асбестовое волокна и др. В процессе эксплуатации антифрикционного материала как отдельные компоненты, так и вся система в целом подвергаются химическим и физико-химическим превращениям. Температурные границы работоспособности АСП в узлах трения определяются как химическим строением полимерного связующего, его тепло- и термостойкостью, так и природой наполнителя, его дисперсностью, формой частиц, активностью по отношению к полимеру, соотношением компонентов и рядом других факторов¹⁰².

Создание новых термостойких износостойких АСП невозможно без детального изучения поведения исходных компонентов и наполненных систем на их основе при повышенных температурах, а также в процессе трения. Химическим и физико-химическим превращениям, протекающим в наполненных полимерных системах при повышенных температурах в процессе трения, посвящено сравнительно мало работ; большее внимание уделено изучению поведения чистых полимеров при трении.

Важное научное и практическое значение имеет изучение механизма фрикционного переноса при контакте полимера с полимерами, металлами и другими материалами^{19, 33, 34}. В работе¹¹⁵ показано, что в процессе трения металлополимерной пары полимер переносится на поверхность металла, образуя на ней мономолекулярный слой. При тяжелых режимах трения наблюдается перенос металла на полимер^{116, 117}. Исходя из адгезионно-деформационного механизма фрикционного взаимодействия твердых тел^{16, 25}, Свириденко и др.¹¹⁸ исследовали фрикционный перенос полимерных пар на примере полимеров с различной адгезионной способностью и когезионной прочностью, таких как политетрафторэтилен, полиэтилен, полиметилметакрилат, поликапроамид и полиэтилентерефталат. Адгезионную способность исследуемых материалов авторы оценивали величиной критического поверхностного натяжения. Такой выбор позволил реализовать три характерных типа контакта материалов: неполярный полимер с неполярным (политетрафторэтилен — полиэтилен), неполярный с полярным (политетрафторэтилен — полиэтилентерефталат, поликапроамид), полярный с полярным (поликапроамид — полиметилметакрилат). Методом ИК-спектроскопии показано¹¹⁸, что перенос происходит с менее полярного на более полярный полимер, причем процесс переноса сопровождается разрушением исходного материала. Одновременно с этим происходят изменения в поверхностном слое материала контртела. Существенное влияние на процесс переноса оказывает природа взаимодействующих материалов. Так, при использовании в паре с политетрафторэтиленом высокополярной поликапроамидной пленки на ее поверхности образуется сплошной прочный слой политетрафторэтилена толщиной 1 мкм. С увеличением времени контактирования и нагрузки происходит процесс аморфизации материала за счет разрушения макромолекул в поверхностном слое. Предполагается, что при трении образуются высокорекреационноспособные радикалы типа $-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-\text{CO}-$. Возможность протекания свободно-радикальных реакций при фрикционном взаимодействии полимеров отмечается и другими исследователями^{116, 117}.

В контактной зоне под влиянием трения идут процессы, изменяющие свойства поверхностных слоев трущихся тел. В случае металлополимерной пары это относится как к полимеру, так и к металлу. В месте контакта образуется тончайшее третье тело, свойства которого определяются условиями трения²³. Оно образуется за счет покрытия более твердого тела пары трения тонким слоем более мягкого материала, адсорбции полярной смазки на поверхности, образования прочных химических соединений и др.

При трении полимеров деформационные и термические процессы способствуют развитию трибохимических явлений^{119, 120}. Трибохимические превращения — сложный многоступенчатый процесс, который включает активацию контактирующих поверхностей трения, вызванную механическим деформированием (т. е. собственно подвод и поглощение механической энергии), и различные физико-химические процессы, протекающие под влиянием механической активации, которые способствуют превращению механической энергии в химическую¹²¹. Механо-химические превращения носят ступенчатый характер^{117, 121–124}. Вначале протекают изменения на морфологическом надмолекулярном уровне (механическая дезагрегация), затем — на молекулярном уровне (механическая деструкция). Механическая деструкция приводит к химическим реакциям^{125–127}, которые определяются структурой полимера. Изучены процессы, протекающие под влиянием механохимических воздействий в полиамидах^{128–130}, фенолоформальдегидных полимерах¹²⁹, полиэтилене

не¹³¹⁻¹³⁶, полиэтиленсульфиде^{132, 133}, полиформальдегиде¹³⁴, полиэтиленоксиде^{133, 137}, полистироле¹³⁴⁻¹³⁶, полиметилметакрилате¹³⁴⁻¹³⁶.

Изучение поведения наполненных полимерных систем в процессе трения, особенно при повышенных температурах, позволило установить взаимосвязь между термохимическими и трибохимическими превращениями в полимерном связующем и в системе наполнителей¹²⁸⁻¹⁴².

При трении наполненных АСП происходит образование поверхностных пленок антифрикционного материала как на поверхности образца, так и на стальном контртеле. В дальнейшем процесс трения осуществляется между ними^{82, 138, 139}. Характер образующихся пленок зависит от условий фрикционного контакта. Методами рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализа было установлено, что поверхностные пленки на контртеле отвечают по химическому составу сопрягаемому антифрикционному материалу¹³⁹. Коршак с сотр.¹³⁹ при исследовании поведения в процессе трения АСП на основе полиарилата показали, что полимерное связующее претерпевает значительные химические превращения (табл. 1) в зависимости как от условий фрикционного контакта (характер окружающей среды, температура), так и от

ТАБЛИЦА 1

Изменение молекулярно-массовых характеристик полиарилата Ф-1 при трении АСП на его основе¹³⁸ (условия фрикционного контакта: $p = 2 \text{ кгс/см}^2$, $v = 2 \text{ м/сек}$)

Среда	T, °C	АСП состава: полиарилат Ф-1 — MoS ₂		АСП состава: полиарилат Ф-1 — MoS ₂ — Cu	
		M*	[η] в ТХЭ	M	[η] в ТХЭ
Аргон	~50	14000 (44000)**	0,160 (0,284)**	34500 (27100)	0,356 (0,317)
Аргон	120	17500	0,185	28500	0,295
Воздух	~50	23600 (44000)	0,165 (0,284)	29500 (24600)	0,300 (0,265)
Воздух	120	24000	0,40	66900	0,265

** Молекулярная масса M определена методом светорассеяния.

* В скобках приведены исходные значения.

природы наполнителей. Как видно из табл. 1, при трении в аргоне антифрикционной пластмассы, состоящей из полиарилата Ф-1 (на основе изофталевой кислоты и фенолфталеина) и наполнителя — MoS₂, наблюдается снижение молекулярной массы полимера и пропорциональное снижение характеристической вязкости (по сравнению с исходными значениями), что свидетельствует о протекании в полимерном связующем деструктивных процессов. В условиях окислительной среды (трение на воздухе) в полимере протекают деструктивно-структурирующие процессы, приводящие к некоторому ветвлению цепей макромолекулы.

Интенсивность линейного износа АСП при трении в аргоне ниже, чем при трении на воздухе (табл. 2), что обусловлено окислением MoS₂ на воздухе, приводящем к ухудшению его смазочных свойств, а также механо-деструктивными процессами в полимерном связующем. Повышение температуры на фрикционном контакте интенсифицирует механо-деструктивные процессы и уменьшает износостойкость АСП, состоящего из полиарилата Ф-1 и MoS₂. Наличие в составе АСП порошка меди изменяет характер механо-деструктивных процессов при трении как в аргоне, так и на воздухе. При температуре на фрикционном контакте 50°С в полиарилате протекают деструктивно-структурирующие процессы, приводящие к ветвлению и некоторому увеличению длины цепи полимера. Износостойкость АСП состава: полиарилат Ф-1—MoS₂—Cu в

аргоне выше, чем на воздухе. Увеличение температуры на фрикционном контакте до 120°C в этом случае приводит к интенсификации механо-деструктивных процессов при трении на воздухе, что обуславливает образование частично сшитой структуры. Вследствие этого износостойкость антифрикционного материала уменьшается.

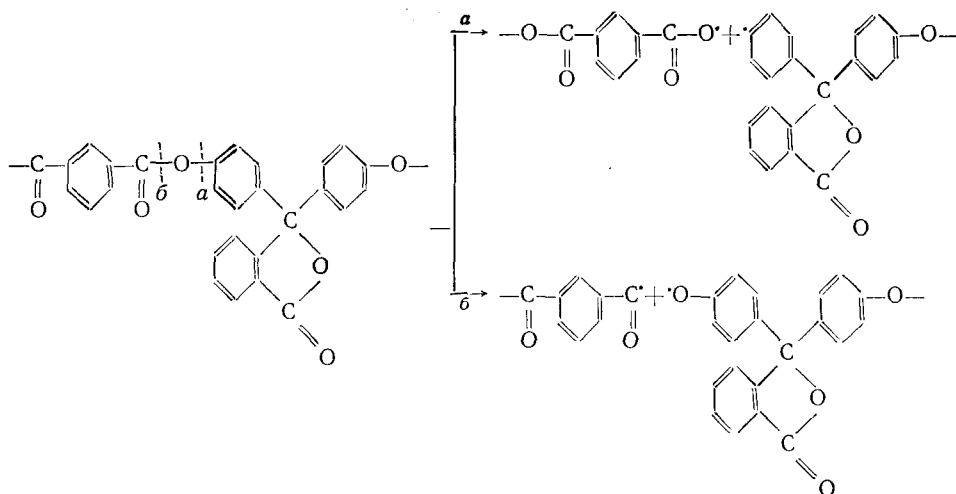
ТАБЛИЦА 2

Износостойкость АСП на основе полиарилата Ф-1
и различных наполнителей¹³⁸

Среда	Т, °C	Интенсивность линейного износа, $I^* \cdot 10^3$	
		АСП состава: полиарилат Ф-1— MoS_2	АСП состава: полиарилат Ф-1— MoS_2 —Cu
Воздух	50	2,0	1,05
Воздух	120	3,8	2,2
Аргон	50	1,5	0,5
Аргон	120	2,7	1,2

* Отношение высоты сработанного слоя к пути трения при торцевом трении.

Предполагается, что трибохимические превращения наполненного MoS_2 полиарилата в среде аргона происходят по следующей схеме^{139–141}:



Повышение разветвленности полимера, а затем и сшивание макромолекул может происходить также вследствие раскрытия лактонного цикла.

В процессе трения антифрикционный наполнитель претерпевает значительные изменения, выражающиеся в изменении размеров его частиц, некотором снижении термической устойчивости и в химическом взаимодействии с контактирующими поверхностями и сонаполнителями, что оказывает существенное влияние на смазочные свойства АСП¹⁴⁰. Так, в поверхностной пленке, образованной на стальном контртеле в процессе трения АСП состава полиарилат Ф-1— MoS_2 , при комнатной температуре методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено сернистое железо¹³⁹. В то же время при наличии в составе АСП меди образования сернистого железа не наблюдается, что обусловлено (судя по физико-механическим характеристикам) большей прочностью в этом случае связи полимер — наполнитель.

Методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и динамического термогравиметрического анализа показано, что в процессе трения в интервале температур 110—180°С образуются соединения внедрения атомов меди в решетку MoS_2 , что приводит к возрастанию коэффициента трения^{138, 139}. Повышение температуры на фрикционном

ТАБЛИЦА 3

Состав поверхностных пленок, образованных на стальной поверхности при трении АСП^{138, 139} (условия испытаний: $p = 2 \text{ кгс/см}^2$, $v = 2 \text{ м/сек}$)

Состав АСП	T , °С	Время, час	Размер кристаллита, Å	Химическое соединение, полученное при трении
Полиарилат Ф-1 — MoS_2	50	2	335	FeS
	120	10	335	FeS
	200	10	430	MoO_2
Полиарилат Ф-1 — $\text{MoS}_2\text{—Cu}$	50	2	103	—
	120	2	61	—
	200	10	47	MoO_2 , CuS

контакте до 200°С резко изменяет характер термофрикционных кривых. Анализ дифрактограмм поверхностной пленки, полученной в процессе трения (табл. 3), показал образование новых продуктов трибохимических превращений. При трении антифрикционной пластмассы состава полиарилат Ф-1— MoS_2 найдено, что в поверхностной пленке присутствует продукт окисления дисульфида молибдена — MoO_2 . Образование MoO_2 подтверждено и результатами электронографических исследований поверхности пленки¹³⁹. Наличие меди в составе АСП более резко меняет характер термофрикционных кривых при температурах выше 200°С. Интенсивнее протекают и трибохимические процессы в поверхностных пленках. Наряду с MoO_2 в них обнаружены и незначительные количества сернистой меди^{138, 139}.

Таким образом, состав и природа наполнителя существенно влияет на процесс образования поверхностных пленок при трении антифрикционных пластмасс и на трибохимические реакции, протекающие как в полимерном связующем, так и в системе наполнителей.

IV. СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПЛАСТМАСС

В данном разделе кратко рассмотрены свойства и области применения нескольких групп антифрикционных материалов на основе термостойких полимеров.

1. АСП на основе фенолоформальдегидных смол

В качестве связующих при получении антифрикционных пластмасс широко используются фенолоформальдегидные смолы^{66, 69, 70, 143—151}. Эти полимеры благодаря комплексу ценных свойств, в первую очередь термостойкости, теплостойкости и износостойкости, находят широкое применение в промышленности^{152, 153}.

Для изготовления деталей узлов трения наиболее широко используются фенопласты — фенолоформальдегидные смолы с различными наполнителями, такими как стекловолокно, хлопковая вата¹⁵⁴, хлопковые очесы¹⁵⁵, прессованная древесина¹⁵⁶, асбестовые волокна¹⁵⁷ и др. Высокие смазывающие свойства фенопластов достигаются введением раз-

личных твердых смазок: MoS_2 , графита, нитрида бора, политетрафторэтилена¹⁵⁸⁻¹⁶¹. Другим распространенным материалом для изготовления узлов трения является текстолит. Из текстолита делают сепараторы шарикоподшипников, детали электромашин, насосов, автомашин. Используется текстолит в узлах трения со смазкой. Введение в текстолит MoS_2 , TiO_2 , графита, селенидов или теллуридов металлов или их смесей позволяет увеличить работоспособность узла трения без применения дополнительной смазки¹⁶².

К недостаткам фенолоформальдегидных смол следует отнести хрупкость, нестойкость к вибрационным перегрузкам, а к недостаткам армированных материалов на основе этого реактопласта — низкую теплопроводность, поглощение некоторых жидкостей, высокий коэффициент термического расширения.

2. АСП на основе полиамидов

Из гетероцепных высокомолекулярных соединений наиболее известны в качестве антифрикционных материалов полиамиды¹⁶³⁻¹⁶⁷. Полиамиды широко применяются в машиностроении для изготовления шестерен и подшипников¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, сепараторов, различных износостойчивых деталей¹⁷¹.

Коэффициент трения полиамидов и их износостойкость зависят от нагрузки и скорости скольжения¹⁷². Митрович¹⁷², изучая сухое трение полимеров различного химического строения, показал, что коэффициент трения полиэтилена низкого давления увеличивается с повышением температуры менее резко, чем у полиамидов, а у политетрафторэтилена снижается. Характер изменения коэффициента трения полиамидов с повышением температуры автор¹⁷² связывает с их строением. Наличие у полиамидов полярных групп и водородных связей резко увеличивает энергию молекулярной когезии, что обуславливает повышенное межмолекулярное взаимодействие и взаимодействие между соприкасающимися поверхностями при трении, возрастающее при повышении температуры вследствие разрушения межцепных водородных связей полиамидов. Значительное возрастание коэффициента трения наблюдается при некоторой «критической», характерной для каждого полимера нагрузке. Такое изменение коэффициента трения с нагрузкой сопровождается налипанием полиамида на стальную поверхность и снижением интенсивности изнашивания. Так, резкое возрастание коэффициента трения капрона до $\sim 0,9$ при скорости скольжения ~ 1 м/сек совпадает с появлением налипания полиамида на сталь.

Применение полиамидов в чистом виде как конструкционных материалов в узлах трения ограничивается их высокой гигроскопичностью, низкой теплопроводностью (в 100—400 раз меньше, чем у металлов), большим коэффициентом линейного расширения ($9,8 \cdot 10^{-5}$), низкой твердостью, нестабильностью размеров, невысокой нагрузочной способностью при низких температурах^{173, 174}. Для устранения указанных недостатков полиамидов в их состав вводят различные наполнители, такие, как графит^{175, 176}, дисульфид молибдена^{165, 176, 177}, нитрид бора, металлические порошки, волокнистые наполнители¹⁷⁸, политетрафторэтилен^{175, 176}. Наполнители повышают жесткость полиамидов, прочность при сжатии, уменьшают водопоглощение, снижают коэффициент линейного расширения, значительно улучшают фрикционные свойства.

Так, введение полиэтилена в антифрикционные композиции на основе поликапроамида способствует разделению активно взаимодействующих на молекулярном уровне поверхностей стали и полиамида и создает при тяжелых режимах работы условия для перехода от внешнего трения к

внутреннему с низким коэффициентом трения, обеспечивая длительную работоспособность узла сухого трения при этих режимах ¹⁷⁹.

Существенным недостатком антифрикционных пластмасс на основе полиамидов является их относительно низкая теплостойкость. Область рабочих температур для полиамидов ограничивается 80—140°С. С повышением температуры антифрикционные свойства полиамидов непрерывно ухудшаются. Показано ¹⁸³, что капрон и его композиции могут использоваться в узлах трения при температурах на поверхности трения не выше 100°, полиамид марки П-68 — до 130°С, а смешанный полиамид марки АК-7 — до 140°С.

3. АСП на основе полиимидов

Из циклоцепных полимеров в качестве антифрикционных материалов наиболее широко используются полиимиды ^{71, 72, 74, 180—193}. Для ароматических полиимидов характерна очень высокая термическая и термоокислительная устойчивость. Они могут применяться в интервале температур от —150 до +370°С. По износостойкости полиимидные материалы превосходят все известные пластики, что позволяет применять их в несмазываемых подшипниках. Полиимиды характеризуются высокой радиационной устойчивостью, стойкостью к солнечному свету и действию растворителей. Малая летучесть полиимидов в вакууме делает их перспективными антифрикционными материалами для применения в узлах трения, работающих в условиях космоса. Полиимиды, наполненные графитом или MoS_2 , используются для изготовления сепараторов шарикоподшипников ^{181, 189, 191, 192, 194}.

Исследовано влияние влаги на антифрикционные свойства пары полиимид — сталь ¹⁹⁵. Подача даже незначительного количества воды сопровождалась резким увеличением коэффициента трения и износа. Изменение антифрикционных свойств полиимидов и композиций на его основе связано с протеканием механохимических процессов на поверхности трения под влиянием среды.

4. АСП на основе эпоксидных полимеров

Эпоксидные полимеры находят все более широкое применение в качестве связующего для изготовления антифрикционных материалов ^{196—204}. Подшипники на основе эпоксидов обычно используются при температурах от —50° до +230°С. При воздействии больших механических нагрузок верхний предел рабочих температур ограничивается температурой 155°С ¹⁵³. Обычно в качестве наполнителей в эпоксидных антифрикционных материалах используют графит, MoS_2 , металлические порошки, окиси металлов, кварцевый песок, а также волокнистые наполнители.

Полученный в ²⁰⁴ материал, представляющий собой эпоксидный пластик, наполненный графитом или MoS_2 , обладает высокой прочностью на сжатие, низким коэффициентом трения (0,08—0,09) и теплостойкостью до 200°С.

Для улучшения физико-механических свойств, повышения теплостойкости и смазывающих свойств эпоксидные смолы используют в композиции с полиарилатами ²⁰⁵, фенолоформальдегидными ^{206, 207} и кремнийорганическими смолами ^{200, 208}, полисульфидами ²⁰⁹, каучуками ²¹⁰.

Особым преимуществом материалов, приготовленных на основе эпоксидных смол, является их способность отверждаться при комнатной температуре и служить антифрикционным заливающим компаундом.

5. «АСП-пластики»

Разработанные Коршаком с сотр. научные основы создания термостойких антифрикционных материалов позволили получить ряд новых антифрикционных пластмасс, среди которых следует отметить «АСП-пластики»²¹¹ различных марок (АМАН, ТЕСАН, ЭСТЕРАН, ВИЛАН и др.). Это многокомпонентные наполненные системы, в которых в качестве связующего использованы полимеры, обладающие комплексом необходимых свойств — термо- и теплостойкостью, стойкостью к радиа-

ционному облучению, химической стойкостью и технологичностью при переработке. По комплексу свойств «АСП-пластики» значительно превосходят известные материалы сухого трения — пластмассы на основе фторопласта-4 и наполнителей (табл. 4)²¹¹.

Отличительной особенностью «АСП-пластиков» является низкое значение коэффициента трения и его стабильность

при изменении температуры. Зависимость коэффициента трения от скорости скольжения и давления обусловлена температурой окружающей среды. При температуре до 100°С допускаемые нагрузки на «АСП-пластики» при трении скольжения составляют 100—150 кгс/см². «АСП-пластики» бензо- и маслостойки, вибропрочны, не боятся влаги, допускают длительные сроки хранения.

Чаще всего «АСП-пластики» применяются в подшипниках качения в качестве самосмазывающихся сепараторов, а также в виде втулок подшипников скольжения. В СССР созданы и внедрены в народное хозяйство несколько типоразмеров шарикоподшипников с сепараторами из «АСП-пластиков». Особенно перспективно применение «АСП-пластиков» при высоких температурах. Так, при температуре 250°С шарикоподшипники с сепараторами из «АСП-пластиков» после 1000 часов работы остаются в работоспособном состоянии. «АСП-пластики» можно применять в узлах трения скольжения, где требуются высокие скорости (до 16 000 об/мин) или высокие нагрузки (до 150—200 кгс/см²) при небольших скоростях перемещения вала, а также в том случае, когда необходимо реализовать поступательное движение после длительного неподвижного контакта²¹¹. Возможно также изготовление из «АСП-пластиков» малонагруженных шестерен, которые могут обеспечить высокие скорости вращения вала.

Преимущество «АСП-пластиков» особенно заметно при применении их в таких узлах трения, где из-за высоких температур, радиационного облучения и других условий невозможно использование других смазочных материалов.

* * *

Таким образом, из приведенного обзора можно видеть, насколько сложной является проблема создания антифрикционных пластмасс. Однако в настоящее время уже определились некоторые закономерности связи между химическим строением термостойких полимеров и фрикционными свойствами наполненных полимерных систем; это открывает широкие возможности для получения новых материалов с заданными свойствами путем направленного изменения химического строения полимерного связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Ф. Дегтярева, П. И. Земсков, Е. Н. Якушина, Е. Н. Харченко, В. В. Анищенко, Пласт. массы, 1964, № 6, 64.
2. М. М. Хрущов, в сб. Трение и износ в машинах, вып. VI, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 52.
3. М. М. Хрущов, А. Д. Курицына, в сб. Трение и износ в машинах, вып. V, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 76.
4. А. И. Шагин, Антифрикционные сплавы, Металлургиздат, М., 1956, стр. 520.
5. Н. М. Рудницкий, Материалы автотранспортных подшипников скольжения, «Машиностроение», М., 1965.
6. Я. Г. Лифшиц, Труды II Конф. по трению и износу в машинах, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
7. Г. Караев, М. И. Подцеколкин, Пластмассы в подшипниках скольжения, «Наука», М., 1965, стр. 42.
8. В. Э. Вайнштейн, Г. И. Трояновская, Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы, «Машиностроение», М., 1968, стр. 179.
9. Ю. С. Липатов, в сб. Композиционные полимерные материалы и их применение, Тезисы докладов Всесоюз. научно-технич. конф., Гомель, 1972, стр. 3.
10. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 233.
11. Ю. С. Липатов, в сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 3.
12. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», Киев, 1972, стр. 3.
13. В. А. Белый, В. Ф. Анненков, Н. А. Екименко, В. И. Врублевская, в сб. Полимеры в промышленности, Гомель, 1968.
14. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, ДАН БССР, 14, 716 (1970).
15. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», М., 1974, стр. 393.
16. И. В. Крагельский, Трение и износ, «Машиностроение», М., 1968.
17. В. С. Комбалов, Влияние шероховатости твердых тел на трение и износ, «Наука», М., 1974.
18. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Трение и износ полимеров, «Химия», Л., 1972.
19. В. А. Белый, А. И. Свириденко, М. И. Петраковец, В. Г. Савкин, Трение и износ материалов на основе полимеров, «Наука и техника», Минск, 1976.
20. Д. Н. Гаркунов, А. А. Поляков, Повышение износостойкости деталей конструкций самолетов, «Машиностроение», М., 1974.
21. А. К. Погосян, Трение и износ наполненных полимерных материалов, «Наука», М., 1977.
22. С. Б. Айнбиндер, Э. Л. Тюнина, Введение в теорию трения полимеров, «Зинатне», Рига, 1978.
23. И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбалов, Основы расчетов на трение и износ, «Машиностроение», М., 1977.
24. В. А. Белый, в сб. Стандартизация и унификация средств и методов испытаний на трение и износостойкость, вып. 1, М., 1975, стр. 8.
25. И. В. Крагельский, И. М. Любарский, А. А. Тусяков, Г. И. Трояновская, В. Ф. Удовенко, Трение и износ в вакууме, «Машиностроение», М., 1973.
26. Ф. П. Боуден, Д. Тейбор, Трение и смазка твердых тел, «Машиностроение», М., 1968.
27. Г. В. Виноградов, Ю. Я. Подольский, в сб. Всесоюзного симпозиума о природе трения твердых тел, «Наука и техника», Минск, 1971, стр. 281.
28. Н. М. Михин, Внешнее трение твердых тел, «Наука», М., 1977.
29. В. А. Белый, в сб. Всесоюзного симпозиума о природе трения твердых тел, «Наука и техника», Минск, 1971, стр. 168.
30. Тезисы докладов Всесоюзной научной конф. по теории трения, износа и смазки, ч. II ред. В. В. Коршак, Б. В. Дерягин, Ташкент, 1975.
31. Теория трения, износа и проблемы стандартизации, сб., ред. А. Ю. Ишлинский, Приокское книжное изд-во, Брянское отделение, Брянск, 1978.
32. С. Б. Айнбиндер, Механика полимеров, 1975, 421.
33. И. В. Крагельский, Там же, 1972, 797.
34. М. О. W. Richardson, Wear, 17, 89 (1971).
35. J. D. Graham, G. H. West, Plast. and Polym., 42, 217 (1974).
36. B. I. Briscoe, D. Tabor, Prepr. Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 21, 10 (1976).
37. С. Б. Айнбиндер, Э. Л. Тюнина, Механика полимеров, 1977, 241.
38. С. Б. Айнбиндер, Э. Л. Тюнина, Там же, 1977, 651.
39. В. А. Белый, А. И. Свириденко, В. С. Дубровский, ДАН СССР, 217, 547 (1974).
40. Г. В. Виноградов, В. А. Мустафаев, Ю. Я. Подольский, Ю. М. Малинский, Там же, 163, 1419 (1965).

41. D. H. Buckley, SAE Prepr., № 770016, 10 (1977).
42. В. В. Коршак, М. С. Акутин, А. И. Салин, И. А. Грибова, А. П. Краснов «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева» 1972, вып. 70, 211.
43. С. Б. Айябиндер, Н. Г. Андреева, Механика полимеров, 1967, 1070.
44. С. Б. Ратнер, И. И. Фарберова, Пласт. массы, 1967, № 1, 64.
45. Н. Д. Назаренко, А. Д. Юга, И. И. Белобородов, В. Ф. Чудовский, Н. И. Власко, Авт. свид. СССР № 538166 (1977); РЖМаш., 1977, 1248225.
46. Т. Ясуюки, К. Хироцугу, Яп. пат. 50-35106 (1975); РЖХим., 1976, 24Т325.
47. А. В. Краснов, Е. Н. Зеленина, В. А. Краснов, Авт. свид. СССР № 466251 (1975); РЖХим., 1976, 22Т112.
48. Р. М. Матвеевский, В. В. Поздняков, А. П. Семенов, в сб. Пластмассы в подшипниках скольжения, «Наука», М., 1965, стр. 65.
49. А. П. Семенов, Ю. Э. Савинский, Металлфторопластовые подшипники, «Машиностроение», М., 1976.
50. Л. А. Бланк, А. П. Макушкин, Б. В. Осташевский, М. П. Шебеко, Пласт. массы, 1973, № 8, 61.
51. Н. А. Спицын, К. Г. Ган, Т. И. Кузнецова, А. И. Гришова, Т. С. Шербакова, Тр. Моск. ин-та электрон. машиностр., 1974, вып. 41, стр. 16; РЖХим., 1975, 8Т305.
52. Франц. пат. 2140775 (1973); РЖХим., 1974, 3С775П.
53. О. Л. Петров, А. Д. Кумраев, Пласт. массы, 1961, № 1, 46.
54. А. Д. Кумраев, Там же, 1964, № 6, 33.
55. Б. Л. Цетлин, Л. П. Янова, Г. К. Сибирская, П. А. Ребиндер, ДАН СССР, 114, 146 (1957).
56. П. А. Ребиндер, в сб. Углеродистые материалы и их применение в аппарато-строении, Профиздат, 1958, вып. 5, стр. 39.
57. В. В. Коршак, в кн. Разнозвенность полимеров, «Наука», М., 1977, стр. 220.
58. В. В. Коршак, в кн. Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969, стр. 54, 211.
59. В. В. Коршак, в кн. Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970, стр. 33 и др.
60. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. А. Грибова и др. Авт. свид. СССР № 276398 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 23.
61. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов и др. Авт. свид. СССР № 328144 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 6.
62. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. А. Грибова и др. Авт. свид. СССР № 517613 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 22.
63. В. В. Коршак, К. А. Андрианов, И. А. Грибова и др. Авт. свид. СССР № 439169 (1977); РЖМаш., 1977, 1248226.
64. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов и др. Авт. свид. СССР № 493484 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 44.
65. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов и др., Авт. свид. СССР № 302021 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 10.
66. В. В. Коршак, И. А. Грибова, в сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 110.
67. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, И. А. Грибова и др. Авт. свид. СССР № 535329 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 42.
68. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская и др. Авт. свид. СССР № 378094 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 37.
69. V. V. Korshak, I. A. Gribova, I. V. Kragel'skii и др., Пат. ФРГ 1694470 (1971); С. А., 75, 77845 (1971).
70. V. V. Korshak, I. A. Gribova, A. P. Krasnov и др., Франц. пат. 1585880 (1970); С. А., 74, 76968 (1971).
71. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов и др. Авт. свид. СССР № 379592 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 20.
72. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, И. А. Грибова и др., Авт. свид. СССР № 288302 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 36.
73. V. V. Korshak, I. A. Gribova, A. P. Krasnov и др., Пат. США 3652408 (1972); С. А., 77, 37347 (1972).
74. V. V. Korshak, I. A. Gribova, M. I. Kabachnik и др., Франц. пат. 2275508 (1976); С. А., 85, 95273 (1976).
75. V. V. Korshak, I. A. Gribova, A. N. Chumaevskaia и др., Пат. США 3850820 (1974); С. А., 83, 134840 (1975).
76. V. V. Korshak, K. A. Andrianov, I. A. Gribova и др., Пат. США 3821112 (1974); С. А., 82, 99382 (1975).
77. V. V. Korshak, I. A. Gribova, A. P. Krasnov и др., Англ. пат. 1405118 (1972); опубли. 3.9.1975 г.
78. V. V. Korshak, S. W. Winogradowa, I. A. Gribova и др., Пат. ФРГ 1694458 (1969); опубли. 2.10.1969 г.
79. V. V. Korshak, I. A. Gribova, A. P. Krasnow и др., Заявка ФРГ 2548194 (1976); С. А., 85, 126910 (1976).

80. В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, И. А. Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Новиков, И. В. Каменский, Пласт. массы, 1973, № 1, 20.
81. И. А. Грибова, В. В. Коршак, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А12, 2408 (1970).
82. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, С. В. Виноградова, Механика полимеров, 1970, 481.
83. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, А. А. Аскадский, А. П. Краснов, М. К. Молдабаева, Пласт. массы, 1966, № 8, 56.
84. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, М. К. Молдабаева, Высокомол. соед., 8, 1109 (1966).
85. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, И. А. Грибова, А. А. Аскадский, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, К. А. Бычко, Пласт. массы, 1968, № 9, 35.
86. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Д. Я. Цванкин, Т. М. Бабчиницер, А. Н. Чумаевская, Д. И. Гвенцадзе, А. П. Краснов, Там же, 1973, № 3, 41.
87. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов и др. Авт. свид. СССР № 556165 (1977); Бюлл. изобр., 1977, № 16.
88. W. W. Korschak, W. A. Sergeew, I. A. Gribowa, A. P. Krasnow, W. K. Schitkow, G. W. Elerdaschwili, G. I. Gureewa, Plaste und Kautschuk, 1974, 165.
89. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Е. С. Кронгауз, А. П. Краснов, Г. В. Мамацашвили, Л. И. Комарова, Пласт. массы, 1978, № 2, 9.
90. Г. В. Мамацашвили, Канд. дисс. ИНЭОС АН СССР, М., 1977.
91. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. В. Виноградов, см.³¹, стр. 282.
92. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомол. соед., А13, 848 (1971).
93. W. W. Korschak, I. A. Gribowa, A. N. Tschumajewskaja, N. I. Bekassowa, B. M. Mgeladse, S. W. Winogradowa, P. M. Walezki, T. M. Babschinizer, L. G. Kotarowa, E. K. Ljamenkova, Plaste und Kautschuk, 1975, 324.
94. Б. М. Мгеладзе, В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Сообщ. АН ГрузССР, 81, 101 (1976).
95. В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Б. М. Мгеладзе, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, Н. А. Майсурадзе, Там же, 70, 629 (1973).
96. Б. М. Мгеладзе, И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, Т. М. Бабчиницер, Л. Г. Комарова, Е. К. Ляменкова, Тезисы докл. 18 Конф. по ВМС, Казань, 1973, стр. 201.
97. В. В. Коршак, В. А. Белый, И. А. Грибова, А. И. Свириденко, А. В. Виноградов, А. Н. Чумаевская, В. М. Кенько, В. В. Невзоров, в сб. Проблемы трения и изнашивания, т. 6, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 163.
98. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, О. С. Нацаренус, Т. М. Бабчиницер, А. Н. Чумаевская, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, Механика полимеров, 1969, 201.
99. W. A. Bely, V. G. Savkin, A. I. Sviridynok, Wear, 18, 11 (1971).
100. В. А. Белый, М. И. Петроковец, В. Г. Савкин, А. И. Свириденко, Механика полимеров, 1969, 836.
101. А. И. Свириденко, В. М. Кенько, В. А. Белый, Там же, 1973, 102.
102. V. V. Korshak, I. A. Gribowa, A. P. Krasnow, A. N. Chumaevskaya, ASLE-Proc. Int. Conf. Solid. Lubricat., Denver, Colorado, 1971, p. 222.
103. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, А. В. Виноградов, см.³⁰, стр. 4.
104. Y. Tsuya, J. Japan Soc. Lubric. Eng., 19, 755 (1974); РЖХим., 1975, 6П278.
105. А. Н. Зеликман, Молибден, «Металлургия», М., 1970, стр. 22.
106. T. Fuchikami, J. Japan Soc. Lubric. Eng., 19, 695 (1974); РЖХим., 1975, 6П281.
107. T. Dohi, Там же, 19, 691 (1974); РЖХим., 1975, 6П280.
108. M. Ohkage, Там же, 19, 699 (1974); РЖХим., 1975, 6П282.
109. Y. Takeda, Там же, 19, 705 (1974); РЖХим., 1975, 6П285.
110. K. Hirabayashi, Там же, 19, 712 (1974); РЖХим., 1975, 6П286.
111. M. Ishii, T. Kikkawa, Там же, 19, 702 (1974); РЖХим., 1975, 6П283.
112. W. Abe, Там же, 19, 708 (1974); РЖХим., 1975, 6П284.
113. Пластики конструкционного назначения (реактопласты), сб., ред. Е. Б. Тростянская, «Химия», М., 1974.
114. А. М. Пойманов, А. Р. Бельник, В. А. Захаров, В. И. Сахарова, Механика полимеров, 1968, 677.
115. I. Massot, Ind. Plast. Mod., 14, 19 (1962).
116. Г. А. Гороховский, Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов, «Наукова думка», Киев, 1972, стр. 70.
117. В. А. Мустафаев, Г. В. Виноградов, в сб. Теория смазочного действия и новые материалы, «Наука», М., 1965, стр. 118.

118. А. И. Свириденко, В. Г. Савкин, В. А. Смуругов, В. А. Белый, *Механика полимеров*, 1973, 668.
119. В. А. Белый, А. И. Свириденко, В. Г. Савкин, М. И. Петроковец, *Трение полимеров*, «Наука», М., 1972.
120. Ю. М. Виноградов, см.²⁹, стр. 135.
121. П. А. Ребиндер, см.²⁹, стр. 8.
122. И. И. Агулов, Г. А. Гороховский, *Механика полимеров*, 1965, 114.
123. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, *ДАН СССР*, 159, 103 (1964).
124. P. J. Butjagin, W. A. Radzig, *Plaste und Kautschuk*, 19, 81 (1972).
125. Н. К. Барамбойм, *Механохимия полимеров*, «Химия», М., 1971.
126. К. Симионеску, В. Опреа, *Механохимия высокомолекулярных соединений*, «Мир», 1970.
127. П. Ю. Бутягин, *Успехи химии*, 40, № 11, 1935 (1971).
128. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, *Физика твердого тела*, 10, 1701 (1968).
129. Ю. И. Пустовойт, А. А. Воронцов, *Проблемы трения и изнашивания*, сб. № 4, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 116.
130. Е. М. Феттес, *Химические реакции полимеров*, т. 2, «Мир», М., 1967.
131. W. A. Sakrewski, J. K. Korsukov, *Plaste und Kautschuk*, 19, 92 (1972).
132. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, *Физика твердого тела*, 10, 1699 (1968).
133. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, *Высокомол. соед.*, А9, 2549 (1967).
134. G. V. Vinogradov, V. A. Mustafaev, Yu. Ia. Podolski, *Wear*, 8, 358 (1965).
135. Т. С. Балаханова, А. Г. Бабав, В. Б. Гусейнов, В. А. Мустафеев, см.²⁹, стр. 407.
136. V. A. Mustafaev, M. A. Malnikova, V. B. Guseinov, *Prepr. Int. Symp. Macromol. Helsinki*, 1972, v. 5, p. 133.
137. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, *Высокомол. соед.*, А8, 1295 (1966).
138. А. В. Виноградов, *Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР*, М., 1975.
139. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. В. Виноградов, Я. В. Генин, А. П. Краснов, Д. Я. Цванкин, Б. В. Локишин, Г. Л. Гладышев, И. П. Лопутина, *Механика полимеров*, 1976, 649.
140. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. В. Виноградов, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, *Тезисы докл. конф. «Применение композиционных материалов в народном хозяйстве»*, Гомель, 1974, стр. 3.
141. И. А. Грибова, А. В. Виноградов, С. А. Павлова, А. Н. Чумаевская, Л. В. Дубровина, А. П. Краснов, В. А. Хомутов, В. В. Коршак, *Механика полимеров*, 1974, 634.
142. И. А. Грибова, А. В. Виноградов, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, Л. В. Дубровина, см.⁹⁶, стр. 211.
143. В. Я. Моторный, Г. П. Скорюков, см.³⁰, стр. 15.
144. Ш. М. Билик, *Пары трения металл—пластмасса в машинах и механизмах*, «Машиностроение», М., 1966.
145. Е. Б. Тростянская, В. У. Новиков, *Пласт. массы*, 1966, № 7, 39.
146. О. Ф. Дегтярева, П. И. Земсков, Е. Н. Якушина, Е. Н. Харченко, В. В. Анищенко, *Там же*, 1964, № 6, 64.
147. H. Reinsch, *Techn. Rundschau*, 56, № 20, 41 (1964); *РЖМаш.*, 1964, 1148316.
148. В. Г. Твердохлеб, Н. Ф. Кузьмин, *Пласт. массы*, 1967, № 3, 83.
149. С. Б. Ратнер, И. И. Фарберова, *Там же*, 1967, № 1, 64.
150. К. Кавасаки, *Яп. пат.* 10204 (1969); *РЖХим.*, 1970, 7С721.
151. T. Liu, S. K. Rhee, *Wear*, 37, 291 (1976).
152. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, *Высокомол. соед.*, А9, 1952 (1967).
153. В. В. Коршак, *Термостойкие полимеры*, «Наука», М., 1969, стр. 94.
154. А. Такэфудзи, *Яп. пат.* 49-15954 (1974); *РЖХим.*, 1975, 3Т455.
155. Х. Нагаси, *Яп. пат.* 49-14333 (1974); *РЖХим.*, 1975, 4Т373П.
156. Б. И. Купчинов, В. А. Белый, Л. А. Громыко, М. М. Рыженко, *Авт. свид. СССР* № 358192 (1972); *РЖХим.*, 1973, 24С875.
157. J. C. Hodge, *Plast. and Polym.*, 42, 157, 27 (1974).
158. G. E. Dodson, C. S. White, *Пат. США* 3455864 (1969); *РЖХим.*, 1970, 15С1017.
159. *Яп. пат.* 30572 (1970); *РЖХим.*, 1971, 15С857.
160. W. Barthel, W. Uhlmann, *Пат. ГДР* 613931 (1968); *РЖХим.*, 1969, 17С789.
161. В. М. Кенько, Н. И. Силькевич, *Тезисы докл. III научн.-техн. конф. по применению полимерных материалов в машиностроении и приборостроении*, Гомель, 1971, стр. 27.
162. Л. Н. Сентюрихина, Е. М. Опарина, *Твердые дисульфид-молибденовые смазки*, «Химия», М., 1966.
163. В. Н. Егоров, *Пластмассы в подшипниках скольжения*, «Наука», М., 1965, стр. 34.
164. В. П. Митрович, *Пласт. массы*, 1964, № 8, 63.
165. E. Zahn, *Kunststoffe*, 62, 1972, 628.
166. S. Miyake, Y. Katayama, *J. Japan. Soc. Lubric. Eng.*, 18, 404 (1973).

167. S. A. Ebauches, Швейц. пат. 476831 (1969); РЖХим., 1970, 12С942.
168. В. П. Попов, Пласт. массы, 1963, № 9, 57.
169. И. Я. Альшиц, Н. Ф. Анисимов, Б. Н. Благов, Проектирование деталей из пластмасс, «Машиностроение», М., 1969.
170. А. Н. Равевский, Полнамидные подшипники, «Машиностроение», М., 1967.
171. В. Н. Лымзин, А. Г. Лейдор, А. К. Белопухов, Пласт. массы, 1961, № 8, 64.
172. В. П. Митрович, Исследование трения полиамидов по стали, Изд. АН СССР, М., 1963.
173. P. D. Mitchell, Brit. Plast., 37, 616 (1964).
174. В. В. Жуков, Вестн. машиностр., 1962, № 9, 48.
175. H. Ichikawa, Plast. Age, 14, 81 (1968).
176. R. Reichherzer, Technica (Suisse), 26, 1128 (1977); РЖМаш., 1977, 1248159.
177. С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко, Пласт. массы, 1964, № 11, 37.
178. А. Н. Трофимович, А. И. Буря, И. А. Фомичев, см. ¹⁴⁰, стр. 13.
179. В. А. Белый, В. Г. Савкин, В. В. Невзоров, Вестник машиностр., 1977, № 11, 53.
180. Y. J. Lomox, J. T. O'Rourke, Mach. Design., 38, № 15, 158 (1966); РЖХим., 1967, 7С598.
181. M. J. Devine, A. E. Kroll, Lubricat. Eng., 20, 225 (1964); РЖХим., 1965, 6П220.
182. R. W. Hall, Англ. пат. 1084902 (1964); РЖХим., 1968, 22С405.
183. Т. С. Щербакова, А. П. Макушкин, М. П. Шебеко, А. И. Гришова, Е. Н. Гущина, В. Н. Ефремов, В. В. Родионов, Пласт. массы, 1974, № 5, 73.
184. G. H. West, J. M. Senior, Tribology, 6, 269 (1973).
185. J. P. Giltron, Там же, 6, 253 (1973).
186. Plast. mod. et elastom., 26, № 2, 89 (1974); РЖХим., 1974, 18С563.
187. F. P. Darmory, Proc. 31-st Ann. Conf. Reinforc. Plast., Compos. Inst., Washington, 1976, N. Y., 20-B/1 (1976); РЖХим., 1976, 24Т182.
188. Р. М. Magie, Des. Eng. (Canada), 17, № 5, 64 (1971); РЖХим., 1971, 23С682.
189. P. J. Fabian, Mater. Eng., 74, 26 (1971).
190. R. Kollmansberger, E. Birchfield, SAMPE Quart., 4, № 2, 28 (1973); РЖХим., 1973, 12С597.
191. Kunststoffe, 62, 491 (1972).
192. R. Reichherzer, Kunstst-Berat., 20, 194 (1975); РЖХим., 1975, 22Т133.
193. R. L. Fusaro, H. E. Sliney, ASLE Trans., 16, 189 (1973); РЖХим., 1974, 4С846.
194. Е. Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия, «Химия», М., 1967.
195. Б. Н. Васильев, Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, вып. 295, стр. 105 (1974); РЖХим., 1974, 15С947.
196. B. Gossmann, D. Keller, C. Maysenburg, VDJ-Zeitschrift., 105, 1342 (1963); РЖМаш., 1964, 548228.
197. R. Klauer, Пат. ФРГ 1504327 (1965); РЖХим., 1971, 11С738.
198. Пат. ГДР 60145 (1968); РЖХим., 1969, 19С739.
199. Ю. М. Кулагин, А. Т. Санжаровский, С. С. Евминов, Тр. Центр. н.-и. и проект.-констр. ин-та механиз. и энерг. лесн. пром-сти, 131, 150 (1973); РЖХим., 1974, 15С981.
200. В. А. Кислов, Ю. А. Евдокимов, К. И. Лысов, Авт. свид. СССР № 363728 (1973); РЖХим., 1973, 23С563.
201. Франц. пат. 1566200 (1969); РЖХим., 1970, 9С485.
202. Gummi-Asbest-Kunstst., 27, 924 (1974).
203. М. С. Тартаковский, Авт. свид. СССР № 127113 (1960); РЖХим., 1961, 7А254.
204. Chem. Eng., 69, № 26, 48 (1962).
205. Л. А. Родивилова, Н. М. Рязанова, В. В. Березников, В. М. Замазий, О. Г. Миронов, Авт. свид. СССР № 290036 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 2.
206. S. F. Cathoun, F. S. Meade, G. P. Murphy, Lubricat. Eng., 21, № 3, 97 (1965); РЖМаш., 1965, 1148489.
207. И. А. Фомичев, И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, А. Н. Трофимович, О. Г. Приходько, И. С. Хитрин, Пласт. массы, 1968, № 11, 31.
208. К. А. Андрианов, Ю. Н. Васильев, Ю. Ф. Воробьев, С. А. Колесников, А. М. Сигарев, Л. М. Хананашвили, Авт. свид. СССР № 181222 (1966); РЖХим., 1967, 9П301.
209. Д. Н. Горин, Л. М. Давидчевский, Э. П. Олешкевич, в сб. Полимеры в промышленности, Гомель, 1968, стр. 177.
210. J. Haváček, Пат. ЧССР 121341 (1964); РЖХим., 1969, 3С766.
211. Проспект «Антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы (АСП-пластики)», Внешторгиздат, М., 1971 г.