М.О. ГРАЩЕНКОВА,[1] А.-М.В. ТОМІНА,[1] О.І. БУРЯ,[1] С.В. КРАСНОВИД,[2] А.А. КОНЧИЦЬ,[2] Б.Д. ШАНІНА[2]

[1] Дніпровський державний технічний університет
(Вул. Дніпробудівська, 2, Кам'янське 51918; e-mail: an.mtomina@gmail.com)
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680)

МАГНІТОРЕЗОНАНСНІ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНОПЛАСТІВ НА ОСНОВІ СПІВПОЛІМЕРУ БСП-7

УДК 539

Методом електронного парамагнітного резонансу досліджено властивості співполімеру БСП-7, високоміцних і високомодульних кевлароподібних органічних волокон (ОВ) терлону та вніївлону в ролі наповнювачів, а також композитів БСП-7/ОВ. Встановлено наявність та визначено властивості дефектів різного типу і магнітних домішок у вихідних матеріалах та виготовлених композитах. Виявлено вплив взаємодії матриці з наповнювачами та оточуючим середовищем. У терлоні зареєстровано значну концентрацію азотовмісних радикалів, пов'язаних із наявністю мономерів діамінів у його структурі, що може негативно впливати на фізико-механічні характеристики композитів. З урахуванням отриманих даних розроблено ефективні органопластики БСП-7/ОВ. Вимірювання їх трибологічних властивостей показали, що додавання оптимальної концентрації ОВ до полімерної матриці БСП-7 сприяє значному зменшенню коефіцієнта тертя, інтенсивності лінійного зношування та тепловиділення. Кращі результати показали композити з терлоном, що пояснюється не тільки його більш високим модулем пружності, а і високим ступенем кристалічності структури, на відміну від вніївлону з його майже аморфною гетероциклічною структурою. Крім того, процес синтезу композитів передбачає застосування достатньо високих температур і тиску, в результаті чого азотні радикали терлону руйнуються, і їхній негативний вплив на довготермінову стабільність характеристик композита нівелюється.

Ключові слова: співполімер БСП-7, ЕПР, вніївлон, терлон, композити.

1. Вступ

Сучасне матеріалознавство ґрунтується на глибокому розумінні фізико-хімічних властивостей новітніх матеріалів, які розробляються для потреб промисловості. Наприклад, машинобудування потребує створення матеріалів з високими показниками міцності, жорсткості й зносостійкості в поєднанні з високим терміном експлуатації та відносно низькою вартістю. З цієї точки зору перспективними є полімерні композиційні матеріали

(ПКМ) на основі термопластичних в'яжучих речовин, які створюють конкурентну альтернативу розповсюдженим металевим матеріалам, у тому числі, триботехнічного призначення [1]. Створення ефективних ПКМ потребує знання структури та фізико-хімічних властивостей полімерних ма-

Цитування: Гращенкова М.О., Томіна А.-М.В., Буря О.І., Красновид С.В., Кончиць А.А., Шаніна Б.Д. Магніторезонансні та трибологічні властивості органопластів на основі співполімеру БСП-7. *Укр. фіз. журн.* **68**, №9, 621 (2023).

Citation: Graschenkova M.O., Tomina A.-M.V., Burya O.I., Krasnovyd S.V., Konchyts' A.A., Shanina B.D. Magnetic-resonance and tribological properties of organoplastics based on copolymer BSP-7. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 9, 619 (2023). https://doi.org/10.15407/ujpe68.9.619.

триць і наповнювачів, ступеню дисперсності останніх у композиті та механізмів взаємодії між всіма його складовими.

Ефективними наповнювачами для створення ПКМ з високими показниками функціональних властивостей є органічні волокна (ОВ) різноманітних марок на основі поліаміду, поліетилену, поліестеру тощо [2–4]. Вироби з органопластиків (ОП) характеризуються низьким коефіцієнтом тертя та термічного лінійного розширення, високим показником абразивної зносостійкості [5] та стійкістю до впливу циклічних і динамічних навантажень, вібрацій, впливу агресивних середовищ, стабільністю роботи при підвищеній вологості тощо. Низька питома вага, висока технологічність та мінімальна енергоємність (здатність формувати виріб за один цикл) дозволяють покращити ремонтнопридатність виробів з ОП у трибологічних з'єднаннях та практично виключити необхідність технічного обслуговування, що дозволяє отримати значний економічний ефект за рахунок збільшення терміну експлуатації [6, 7]. В процесі розробки нових ПКМ, у тому числі з ОВ в ролі наповнювачів, важливу роль відіграють дослідження як структури, так і електронних та магнітних властивостей всіх складових та композита в цілому. Ці властивості формуються на атомно-молекулярному рівні і впливають, зокрема, на фізико-механічні характеристики створених ПКМ [8].

Наразі, завдяки своїм унікальним властивостям, широке застосування знайшли арамідні волокна (Nomex, Kevlar, гетероциклічні араміди тощо) та ОП на їх основі [1, 7, 8]. Спектр їхнього застосування дуже широкий (машинобудування, космічна техніка, засоби індивідуального захисту тощо).

Метою цієї роботи є розробка ефективних та відносно недорогих композитів триботехнічного призначення на базі співполімеру БСП-7 та кевлароподібних наповнювачів терлону і вніївлону, які по своїм триботехнічним характеристикам перевершували б відомі аналоги. Завданнями роботи є визначення магніторезонансних властивостей співполімеру БСП-7, органічних волокон терлону і вніївлону та їхніх композитів, співставлення їх зі структурою вибраних матеріалів, дослідження трибологічних характеристик створених композитів, їхнього порівняння з властивостями конкурентних матеріалів та формулювання висновків стосовно застосування розроблених композитів.

Таблиця 1. **Технічні характеристики органічних волокон [10]**

Показник	Марка волокна	
	Вніївлон	Терлон
Довжина волокна, l, мм	3–4	
Густина, ρ, г/см^3	1,43	1,46
Розривна міцність, σ^+, ГПа	3,8–4,2	3,5–3,8
Модуль пружності, E$^+$, ГПа	135	150–184
Відносне видовження, ε^+, %	3,4	2,5–2,8

2. Матеріали та методи

Для створення ОП в ролі полімерної матриці був вибраний поліарилатсульфоновий блок-співполімер сульфарил БСП-7. Цей полімер за температурою експлуатації, показниками руйнівного напруження при розтягу та твердості перевершує такі відомі матеріали триботехнічного призначення, як поліетилен, капролон В і поліамід 12Л [7].

БСП-7 синтезовано в умовах акцепторно-каталітичної поліконденсації в середовищі органічного розчинника на основі 2,2-ді (4-оксифеніл) пропану, фенолфталеїну, 4,4'-діхлордіфенилсульфона та діхлорангідридів тере- і ізофталевої кислот [9].

Як наповнювач вибрано високоміцні органічні волокна терлон та вніївлон. За хімічним складом вони є волокнами на основі поліпарафенілентерефталаміду (ПФТА) та ароматичного гетероциклічного поліаміду на основі діаміну та терефталілхлориду, відповідно. ОВ терлон і вніївлон характеризуються високою міцністю, стійкістю до вогню, цвілі та агресивних середовищ. За своїми технічними характеристиками вони наближені до таких відомих волокон, як Кевлар та надвисокомодульні волокна СВМ, відповідно, але значно дешевші.

Основні властивості використаних ОВ наведено в табл. 1.

ОП на основі співполімеру БСП-7, що містять 10–40 мас.% волокон вніївлону або терлону, виготовляли методом компресійного пресування за методикою, наведеною в [9]. Дослідження триботехнічних характеристик сульфарилу БСП-7 та ОП на його основі в умовах тертя без змащення здійснювали на дисковій машині тертя; як контр-тіло вибрано сталь конструкційну вуглецеву марки 45. При цьому навантаження, швидкість ковзання й

шлях тертя становили 0,6 МПа, 1 м/с і 1000 м, відповідно.

У роботі [11] розглянуто вплив ОВ вніївлону на показник абразивного стирання співполімеру БСП-7 по жорстко закріплених частинках абразиву. Як показав аналіз результатів випробування, введення даного високоміцного ОВ до полімерного в'яжучого БСП-7, дозволило підвищити абразивну зносостійкість останнього більш ніж на 60%. Тому очікується, що за іншими видами трибологічних випробувань, у тому числі в умовах тертя без змащення, введення ОВ вніївлону покращить триботехнічні характеристики композита.

Фізико-механічні, зокрема трибологічні властивості ОП, чутливі до їхньої структури, зокрема, до розподілу електронної густини навколо ОВ, а також до типу міжатомних зв'язків. Чим більше концентрація вільних електронів, тим більше електронна густина s-типу, що сприяє більш високій пластичності та підвищенню рівня розривної міцності. З іншого боку, наявність різного роду структурних дефектів в ПКМ може погіршувати їхні механічні характеристики на 10–20% [1, 7, 12]. Ефективним методом визначення електронної густини та концентрації вільних та локалізованих електронних станів є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). В даній роботі вимірювання ЕПР проводились на спектрометрі Radiopan X-2244 (частота мікрохвиль $\nu \sim 9{,}4$ ГГц) з модуляцією магнітного поля на частоті 100 кГц. Точність визначення g-фактора становила $\pm 3 \cdot 10^{-4}$. Абсолютна та відносна точності визначення концентрації спінів Ns становили ±50% та ±20%, відповідно. Низка порівняльних ЕПР вимірювань проводилась на вакуумованих шляхом відкачування у кварцовій трубці зразках, та на тих же зразках в умовах їх контакту з повітрям. У такий спосіб вимірювали вплив парамагнітного молекулярного кисню на ширину лінії ЕПР дефектів, яка пропорційна концентрації кисню, адсорбованого в порах зразків. В свою чергу, пористість зразків є непрямим віддзеркаленням їх щільності та адгезійних властивостей, які безпосередньо впливають на механічні характеристики композитів.

3. Експериментальні результати

3.1. Магніторезонансні властивості

Досліджувались магніторезонансні властивості співполімеру БСП-7, наповнювачів терлону і вніївлону, а також їхніх композитів з різною концентрацією наповнювачів. Це дозволило оцінювати їхню структурну досконалість з точки зору наявності дефектів та пара- і феромагнітних домішок, а також визначати роль взаємодії між матрицею та наповнювачами у композиті. На рис. 1 показано спектр ЕПР співполімеру БСП-7.

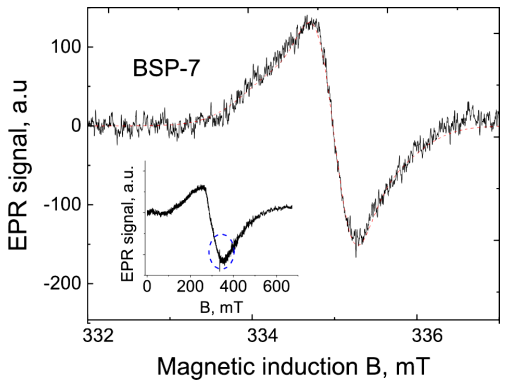


Рис. 1. Спектр ЕПР співполімеру БСП-7. Червона штрихова лінія показує спектр, розрахований відповідно до формули (1) як сума двох сигналів 1 і 2, параметри яких наведено в тексті. Вставка знизу – спектр цього ж зразка у широкому діапазоні сканування магнітного поля. Тут і далі спектри нормовані на частоту $\nu = 9392$ МГц

Теоретичне моделювання спектра на рис. 1 за допомогою комп'ютерної програми "ORIGIN" показало, що його форма $F_{\text{БСП}-7}\,(B)$ є сумою двох резонансних сигналів 1 і 2, кожен з яких має форму похідної гауссіана:

$$F_{\text{БСП-7}}(B) = \sum_{i=1,\,2} A_i \frac{d}{dB} \exp\left[-\left(\frac{B - B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)^2\right] =$$

$$= -\sum_{i=1,2} 2A'_i \left(\frac{B - B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right) \times$$

$$\times \exp\left[-\left(\frac{B - B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)^2\right], \qquad (1)$$

$$A'_1 = 110, \quad A'_2 = 80;$$

$$B_{\text{res},1} = 335{,}0 \text{ мТ}, \quad B_{\text{res},2} = 334{,}95 \text{ мТ};$$

$$\Delta_{G,1} = 0{,}35 \text{ мТ}, \quad \Delta_{G,2} = 0{,}8 \text{ мТ},$$

де $A'_i = A_i/\Delta_{G,i}$ – амплітуда i-го сигналу похідної; $B_{\text{res},i}$ – величина резонансного поля i-го сигналу; $\Delta_{G,i} = \Delta_{1/2,i}/\sqrt{\ln 2}$, де $\Delta_{1/2,i}$ – півширина гауссіана на половині амплітуди. Ширина між піками похідної гауссіана (або лоренціана) Δ_{pp}, пов'язана

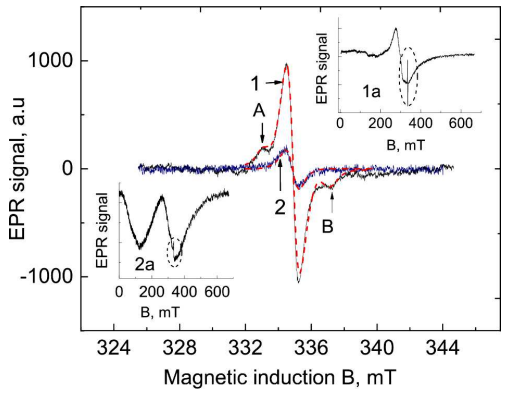


Рис. 2. Спектри ЕПР терлону (крива *1*) і композита БСП-7 + 10 мас.% терлону (крива *2*). Лінії A і B спектра належать надтонкій структурі, походження та властивості якої обговорюється нижче у тексті. Пунктирні лінії – розрахунок відповідно до формул (2). На вставках 1*a* і 2*a* наведено спектри цих зразків, записані при скануванні у широкому діапазоні магнітних полів

з Δ_G співвідношенням $\Delta_{pp} = (\sqrt{2})\Delta_G$ для гауссової функції та $\Delta_{pp} = (2/\sqrt{3})\Delta_L$ для лоренцевої.

Сигнал 1 зумовлено парамагнітними центрами (ПЦ), які характеризуються g-фактором $g_1 = 2{,}0031$ та шириною лінії $\Delta B_{pp}(1) = 0{,}49$ мТ. Сигналу 2 відповідають значення $g_2 = 2{,}0036$ та $\Delta B_{pp}(2) = 1{,}13$ мТ. Гауссова форма обох сигналів свідчить про неоднорідне розширення ліній ЕПР.

Окрім зазначеного спектра спостерігається також інтенсивна широка лінія (вставка знизу на рис. 1), що належить неконтрольованим феромагнітним включенням, властивості та природа яких обговорюється нижче.

На рис. 2 показано спектри магнітного резонансу відкачаних при $T = 400$ K волокнах терлону і композита БСП-7 + 10 мас. % терлону.

Теоретичне моделювання спектра ЕПР терлону (рис. 2, крива *1*) показує, що він описується сумою двох гауссіанів та двох лоренціанів (перший та другий доданки, відповідно):

$$F_{\text{терлона}}(B) = \sum_{i=1,\,2} A_{i,G}\frac{d}{dB}\exp\left[-\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)^2\right] + \sum_{i=3,4} A_{i,L}\frac{d}{dB}\left[1+\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{L,i}}\right)^2\right]^{-1} =$$

$$= -\sum_{i=1,2} 2A'_{i,G}\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)\exp\left[-\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)^2\right] - \sum_{i=3,4} 2A'_{i,L}\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{L,i}}\right)\left[1+\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{L,i}}\right)^2\right]^{-2}, \tag{2a}$$

де $A'_{1,G} = 90$, $A'_{2,G} = 110$; $B_{\text{res},1} = 333.4$ мТ, $B_{\text{res},2} = 336{,}7$ мТ; $\Delta_{G,1} = 0{,}6$ мТ, $\Delta_{G,2} = 0{,}7$ мТ; $A'_{3,L} = 1500$, $A'_{4,L} = 100$; $B_{\text{res},3} = 334{,}9$ мТ, $B_{\text{res},4} = 335{,}05$ мТ; $\Delta_{L,3} = 0{,}7$ мТ, $\Delta_{L,4} = 0{,}6$ мТ.

В композиті БСП-7 + 10 мас.% терлону присутність останнього збільшує величини g-фактора сигналів ПЦ 1 і 2 в БСП-7. А саме: $g_1 = 2{,}0039$, $\Delta B_{pp}(1) = 0{,}7$ мТ; $g_2 = 2{,}0043$, $\Delta B_{pp}(2) = 1{,}3$ мТ. Спектр композита описується похідними двох гауссіанів:

$$F_{\text{композ.}}(B) = -\sum_{i=1,2} 2A'_{i,G}\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)\times \exp\left[-\left(\frac{B-B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)^2\right], \tag{2b}$$

$A'_{1,G} = 75{,}0$, $A'_{2,G} = 40{,}0$; $B_{\text{res},1} = 334{,}87$ мТ, $B_{\text{res},2} = 334{,}8$ мТ; $\Delta_{G,1} = 0{,}5$ мТ, $\Delta_{G,2} = 0{,}9$ мТ.

Найбільш інтенсивна лінія ЕПР терлону зумовлена ПЦ з $g = 2{,}0037$, $\Delta B_{pp} = 0{,}81$ мТ. Її лоренцева форма лінії свідчить про однорідний характер розширення.

У процесі експериментів виявлено, що величина g-фактора та ширина лінії ЕПР волокон терлону залежать від умов спостереження, а саме, ці величини дещо зменшуються при відкачуванні зразків при підвищеній температурі (в даних експериментах $T_{\text{ann}} = 400$ K). На рис. 3 показана кінетика цих процесів в залежності від часу перебування зразка на повітрі після відкачування.

З рис. 3 видно, що в процесі контакту зразка з повітрям величини g-фактора і ширини лінії ЕПР терлону поступово зростають і стабілізуються через 1–1,5 години.

Дещо інша поведінка спостерігається для зразків вніївлону. На рис. 4 показано спектри ЕПР волокон вніївлону та композита БСП-7 + 20 мас.% вніївлону.

На відміну від терлону, у вніївлоні спостерігається лінія ЕПР Лоренцевої форми з g-фактором $g = 2{,}0034$ та шириною $\Delta \text{B}_{pp} = 0{,}51$ мТ. Моделювання сигналів ЕПР вніївлону та композита БСП-7 + 20% мас. вніївлону дає такий результат:

$$F_{\text{вніївлона}}(B) = -2A'_{1,L}\left(\frac{B-B_{\text{res},1}}{\Delta_{L,1}}\right)\times$$

$$\times \left[1 + \left(\frac{B - B_{\text{res},1}}{\Delta_{L,1}}\right)^2\right]^{-2}, \qquad (3a)$$

де $A'_{1,L} = 1300$; $B_{\text{res},1} = 334{,}96$ мТ; $\Delta_{L,1} = 0{,}44$ мТ,

$$F_{\text{композит}}(B) =$$

$$= -2A'_{1,G}\left(\frac{B - B_{\text{res},1}}{\Delta_{G,1}}\right)\exp\left[-\left(\frac{B - B_{\text{res},i}}{\Delta_{G,i}}\right)^2\right] -$$

$$- 2A'_{2,L}\left(\frac{B - B_{\text{res},2}}{\Delta_{L,2}}\right)\left[1 + \left(\frac{B - B_{\text{res},2}}{\Delta_{L,2}}\right)^2\right]^{-2}, \qquad (3b)$$

де $A'_{1,G} = 700$, $A'_{2,L} = 500$; $B_{\text{res},1} = 334{,}9$ мТ, $B_{\text{res},2} = 334{,}82$ мТ; $\Delta_{G,1} = 0{,}45$ мТ, $\Delta_{L,2} = 0{,}9$ мТ; $\Delta_{pp,G1} = (\sqrt{2})\,\Delta_{G,1}$; $\Delta_{pp,2L} = (2/\sqrt{3})\,\Delta_{L,2}$. У табл. 2 наведено характеристики парамагнітних сигналів досліджених зразків в умовах їх довготривалого (більше 1 місяця) зберігання на повітрі.

Інтенсивні широкі сигнали, що наведені на вставках до рис. 1, 2 і 4, спостерігаються як супутні у всіх досліджених зразках, крім вніївлону. Природа цих сигналів пов'язана, найбільш ймовірно, з неконтрольованими магнітними наночастинками, зумовленими, зокрема, особливостями технології приготування композитів, яка включає в себе процес магнітного перемішування вихідних сумішей [7–9]. В залежності від розмірів наночастинок вони можуть проявляти феромагнітні або суперпарамагнітні (СПМ) властивості. В досліджених зразках СПМ наночастинки характеризуються g-фактором $g = 2{,}237$ і шириною $\Delta B_{pp} = 104$ мТ у БСП-7 і композиті з вніївлоном, 34,7 мТ в терлоні, та 58 мТ в композиті з терлоном. Розкид ширини цих сигналів пов'язаний з дисперсією розмірів СПМ частинок і величин сумарного спіну частинки [8]. Ця дисперсія значно менша в терлоні та в композиті БСП-7/терлон. Другий, достатньо слабкий сигнал, є феромагнітним, з низьким резонансним магнітним полем 60 мТ у композитах і 120 мТ в терлоні. В цілому, отримані дані ЕПР свідчать про те, що серед досліджених зразків терлон має найбільш упорядковану структуру.

4. Трибологічні властивості

Вимірювання трибологічних властивостей розроблених ОП (див. табл. 3) показали, що введення

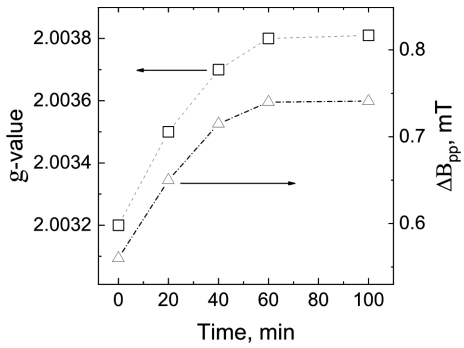


Рис. 3. Залежність величини g-фактора (квадрати) і ширини лінії ЕПР ΔB_{pp} (трикутники) терлону від часу витримки на повітрі після попереднього відкачування зразка протягом 1 години при $T = 400$ К. Контакт зразка з повітрям відбувається при $t = 0$

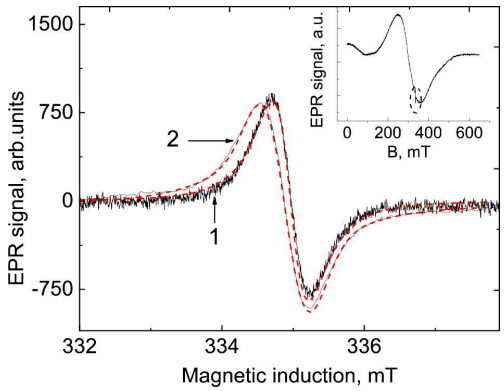


Рис. 4. Спектри ЕПР волокон вніївлону (крива *1*) та об'ємного зразка композита БСП-7 + 20 мас.% вніївлону (крива *2*). Пунктирні лінії – розрахунок відповідно до формул (3). Вставка зверху праворуч – запис спектра зразка композита у широкому діапазоні сканування магнітного поля, $\nu = 9392$ МГц

ОВ до полімерної матриці приводить до зменшення коефіцієнта тертя, інтенсивності лінійного зношування й тепловиділення в 1,2–2,2, 2,3–17,6, та 1,3–2,2 рази, відповідно.

На рис. 5, *a*, *b*, *c* показано мікроструктуру поверхонь тертя співполімеру БСП-7 (*a*) та органопластиків на його основі. З рис. 5, *c* видно, що ОП з волокном вніївлон зазнав значного деформаційного впливу, а саме, на його поверхні під впливом навантаження в областях контакту "композит-сталеве контр-тіло" спостерігаються зони схоплювання. В той самий час в ОП з волокном терлон (рис. 5, *b*) поверхня тертя більш однорідна, що свідчить про його більший опір до деформацій. За-

Таблиця 2. **ЕПР характеристики досліджених зразків**

Зразок та номер сигналу	g-фактор	Ширина лінії ЕПР ΔB_{pp}, мТ	Концентрація ПЦ N_s, 10^{15}/г	Надтонка структура спектра
БСП-7, Сигнал 1	2,0031	0,49	1,5	–
БСП-7, Сигнал 2	2,0036	1,13	5,7	
Терлон			45,9 (загалом)	$2A_{zz} = 3{,}3$ мТ
Сигнал 1	2,0037	0,85		
Сигнал 2 (пік НТВ A)	–	0,99		
Сигнал 3 (пік НТВ B)	–	0,81		
Сигнал 4	2,0028	0,92		
БСП-7 + 10 мас.% терлону				Не реєструється
Сигнал 1	2,0039	0,71	3	
Сигнал 2	2,0043	1,3	3,6	
Вніївлон	2,0034	0,62	12,8	–
БСП-7 + 20 мас.% вніївлону				–
Сигнал 1	2,0037	0,64	7,9	
Сигнал 2	2,0043	1,04	22,6	

Таблиця 3. **Триботехнічні характеристики органопластиків на основі співполімеру БСП-7**

Показник	Вміст органічного волокна вніївлон/терлон, С, маса %				
	0	10	20	30	40
Коефіцієнт тертя, f	0,46	0,37/0,34	0,31/0,29	0,25/0,25	0,25/0,21
Інтенсивність лінійного зношування, $I_h \cdot 10^{-8}$	10,58	4,59/4,35	2,47/1,92	1,24/0,60	2,18/0,68
Інтенсивність тепловиділення, q, кДж/(м$^2 \cdot$ с)	276	222/204	186/170	150/147	156/126

галом, як видно з табл. 3, поверхні тертя ОП характеризуються більшим опором порівняно з чистим БСП-7 (рис. 5, *а*).

5. Обговорення результатів

Розглянемо парамагнітні властивості базового полімеру БСП-7, наповнювачів терлону і вніївлону, та їх композитів, включно з трибологічними властивостями останніх.

Насамперед відзначимо, що співполімер БСП-7 має складну структуру, в якій вуглець може знаходитись у двох принципово різних позиціях – наближених або віддалених від структурних груп CH_3 [13]. Параметри ЕПР сигналу 1 (рис. 1) є типовими для дефектів типу обірваних зв'язків вуглецю у полімерних ланцюжках [8]. В той же час сигнал 2 з більшим g-фактором та суттєво більшою шириною зумовлено обірваними зв'язками вуглецю у структурних позиціях поблизу водневих груп CH_3 [13]. Останні впливають на параметри ПЦ за рахунок супернадтонкої взаємодії електрона ПЦ з ядрами водню. Така взаємодія зумовлює також і неоднорідний характер розширення лінії ЕПР в БСП-7.

Щодо парамагнітних властивостей терлону, то він є кевлароподібним співполімером на основі полі-(р-фенілен терефталаміду), але, на відміну від кевлару, містить 10–15% мономерів діамінів [12]. Як відомо, концентрація парамагнітних дефектів у вихідних синтезованих волокнах кевлару незначна, однак вона може значно зростати в умовах зовнішніх впливів (тиск, ультрафіолет, гамма- або електронне опромінення, відпал при температурах $T > 370$ °C тощо) [14–18]. Спектр ЕПР дефектів у кевларі являє собою одиночну лінію з $g = 2{,}003$–$2{,}004$ і шириною лінії $\Delta B_{pp} \cong 2$ мТ. Важливим є те, що концентрація радикалів та їхня

стабільність з часом залежить від вологості волокон та концентрації азоту або кисню у найближчому оточенні [18].

На відміну від кевлару, у досліджених нами зразках терлону спостерігається спектр ЕПР, який складається з трьох ліній (див. рис. 2). Лінії A і B на рис. 2 є проявом надтонкої структури спектра з константою надтонкої взаємодії $A = 1{,}65$ мТ. Найбільш ймовірно, ПЦ пов'язаний з азотом амідних груп, ядерний спін якого $I = 1$ і, відповідно, надтонкі лінії належать проекціям ядерного спіну $I_z = \pm 1$. Центральна компонента з $I_z = 0$ прихована під більш інтенсивним сигналом з $g = 2{,}0037$. Цей висновок стосовно природи ПЦ у терлоні корелює з результатами недавньої роботи [19], де спостерігався азотний триплет у спектрі ЕПР терлону за умов експозиції зразка в атмосфері діоксиду азоту.

Дані, представлені на рис. 3, дозволяють припустити, що зразки терлону мають помітну кількість пор, які можуть адсорбувати парамагнітний молекулярний кисень. Спін-спінова взаємодія молекул O_2 з парамагнітними дефектами в терлоні приводить до розширення їх лінії ЕПР і зсуву g-фактора.

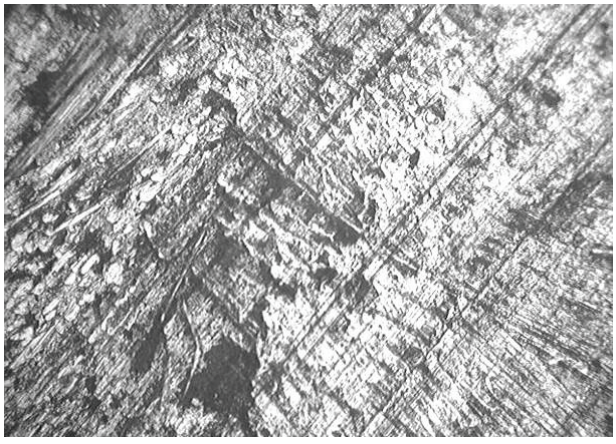
Причина відмінності парамагнітних характеристик кевлару та терлону полягає, очевидно, у наявності в терлоні 10–15% мономерів (діамінів) [12]. З наших експериментів випливає, що наявність діамінів стимулює утворення азотовмісних радикалів навіть без спеціального легування зразків терлону оксидами азоту, як це проводилося в роботі [19]. В той самий час, у композиті БСП-7/Терлон (рис. 2, крива *2*) азотовмісні радикали не реєструються. Можна припустити, що такі радикали руйнуються у процесі формування композита, який проходить при достатньо високій температурі та тиску [9, 11].

Ще одним наповнювачем є високомодульний ароматичний гетероциклічний поліамід вніївлон (пізніше торгова марка СВМ) [12]. Ці волокна мають високі механічні характеристики, але низьку ступінь кристалічності внаслідок несиметричності хімічної структури вихідних мономерів, які можуть довільно з'єднуватись як "голова до голови" так і "голова до хвоста" під час синтезу [20].

З даних табл. 2 видно, що концентрація парамагнітних дефектів у вніївлоні приблизно в 3,5 рази менша, ніж у терлоні, значною мірою за рахунок відсутності радикалів, пов'язаних з азотом. На від-

a

b



c

Рис. 5. Мікроструктура (×150) поверхонь тертя співполімеру БСП-7 (*a*) та органопластиків на його основі, що містять 30 мас. % волокна терлону (*b*) або вніївлону (*c*)

міну від терлону, параметри ЕПР вніївлону не змінюються при відкачуванні зразків, що опосередковано вказує на їхню низьку пористість. Широкий сигнал у композиті БСП-7/вніївлон (вставка на рис. 4) є подібним за параметрами до такого в БСП-7 та композиті БСП-7/терлон (див. рис. 1 та рис. 2), але має більшу інтенсивність.

Як вже відзначалося, спектр ЕПР у зразках БСП-7, а також в композитах БСП-7/терлон і БСП-7/вніївлон, складається з двох сигналів, які належать суттєво різним дефектам. Ширина обох сигналів ΔB_{pp} у композитах майже не змінюється порівняно з чистим БСП-7, але величина g-фактора суттєво збільшується (див. табл. 2). Це свідчить про зростання спін-орбітального зв'язку та збільшення p-компоненти електронних станів, і, відповідно, зміцнення ковалентних міжатомних зв'язків у композиті за рахунок присутності терлону або вніївлону.

Стосовно трибологічних властивостей розроблених ОП, то найбільш ефективно на покращення триботехнічних характеристик базового полімеру впливають ОВ терлону (див. табл. 3). Це, ймовірно, зумовлено тим фактом, що за модулем пружності терлон перевершує вніївлон на 35% (див. табл. 1), і, як наслідок, ОП, армований волокнами терлону, характеризується кращими демпфуючими властивостями (здатністю витримувати багатократні навантаження), про що свідчить дослідження поверхонь тертя (рис. 5, *a, b, c*). В цьому сенсі, позитивним фактором є висока кристалічність структури кевлароподібного терлону, в той час як композити з наповнювачем вніївлону з його майже аморфною гетероциклічною структурою, можуть бути менш стійкими відносно інтенсивності лінійного зношування в умовах динамічних навантажень.

Неконтрольовані домішки нанокластерів оксидів заліза присутні в усіх синтезованих композитах. Однак їх вплив на трибологічні властивості останніх не був помітним. Зазначимо, однак, що контрольована присутність магнітних та/або провідних нанокластерів у полімерних композитах може бути використана з метою досягнення ефекту електромагнітного екранування [8].

6. Висновки

Дані спектроскопії ЕПР показують, що в чистому полімері БСП-7, волокнах терлону і вніївлону, а також в композитах БСП-7/терлон та БСП-7/вніївлон спостерігаються парамагнітні центри, зумовлені як різними дефектами в полімерних ланцюжках, так і радикалами, пов'язаними з наявністю атомів азоту в амідних групах. Характеристики дефектів помітно відрізняються, що дозволило визначити залежні від структури електронні властивості всіх складових композитів, а також характер взаємодії полімеру з наповнювачами та оточуючим повітрям.

Структура терлону відрізняється від такої для кевлару наявністю 10–15% діамінів, які сприяють спонтанному формуванню азотовмісних радикалів. Присутність останніх може значно погіршувати механічні властивості терлону, і в умовах довготривалого зберігання призводити до деструкції волокон [19]. Проте в досліджених композитах БСП-7/терлон, як показують вимірювання ЕПР, такі радикали не спостерігаються завдяки їх руйнуванню в процесі синтезу композита, який відбувається при відносно високих температурах і тиску.

Більш високі трибологічні властивості має композит БСП-7/терлон, що пов'язано з більш високим модулем пружності терлону, а також, ймовірно, з його більш лускатою (псевдографітною) структурою. Останнє опосередковано підтверджується даними ЕПР, які показують, що структура терлону є більш пористою в порівнянні з вніївлоном. Крім того, треба враховувати, що вніївлон є гетероциклічним ОВ і, відповідно, має низький ступінь кристалічності структури. В умовах динамічних навантажень, типових для триботехнічних застосувань, органопластики з такими ОВ, можуть бути менш ефективні в порівнянні з висококристалічними ОВ в ролі наповнювача. Розроблені екологічні та недорогі органопластики є ефективними замінниками традиційним триботехнічним матеріалам (капролону В, поліаміду 12, поліетилену тощо), отже їх можна рекомендувати для практичного впровадження.

1. D. K. Rajak, D. D. Pagar, P. L. Menezes, E. Linul. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers* **11**, 1667, (2019).
2. O.I. Burya, O.O. Naberezhna. Development of self-reinforced organoplastic phenylone-based materials. *Mater. Sci.* **55**, 447 (2019).
3. Sh. Zhou, L. Xie, Yue Jia, Chong Wang. Review of cementitious composites containing polyethylene fibers as repairing materials. *Polymers* **12**, 2624 (2020).

4. M. Baiardo, E. Zini, M. Scandola. Flax fibre–polyester composites. *Compos A: Appl. Sci. Manufact.* **35**, 703 (2004).
5. В.В. Бірюк, Д.О. Анчук, І.В. Лісовська. Використання полімерних матеріалів для захисту від корозії. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: матеріали VII Всеукр. наук. конф. молодих вчених та студентів, 26–27 квіт., 2018, Київ* (КНУТД) с. 603.
6. A.-M. Tomina, Ye. Yeriomina, V. Terenin. Designing the organoplastics based on aromatic polyamide, the study of their operational properties and applicability. *East. Eur. J. Enterpr. Technol.* **4**, 1729 (2019).
7. O.I. Burya, Ye.A. Yeriomina, O.B. Lysenko, A.A. Konchits, A.F. Morozov. *Polymer Composites Based on Thermoplastic Binders: Monograph* (Srednyak T.K. Press, 2019) (in Ukrainian).
8. A. Konchits, Ye. Yeriomina, A.-M. Tomina, O. Lysenko, S. Krasnovyd, O. Morozov. Advanced polymer composites for use on the Earth and in space. In *Nanotechnology in Space* (Pan Stanford Publishing, 2021), p. 71.
9. G.B. Shustov, A.I. Burya, M.A. Grashchenkova, R.A. Shetov. Polymer composites based on a polyarylatesulfone. *J. Fibr. Chem.* **50**, 57 (2018).
10. Н.Г. Черкасова, А.І. Буря. *Реактопласты, хаотически армированные химическими волокнами* (ІМА–прес, 2011).
11. O.I. Burya, M.O. Grashchenkova, O.B. Lysenko, Ye.A. Yeriomina. Influense of fiber vniivlon on the performance of organoplastics based on the BSP-7-copolymer. *Probl. Tribol.* **25**, No. 3, 14 (2020).
12. *High-Performance Fibres.* Edited by J.W.S. Hearle (Woodhead Publishing Ltd, 2001).
13. O.I. Burya, G.B. Shustov, M.O. Grashchenkova. *Polymer Composition.* Patent UA No. 107959 from 24.06.2016, issue 12.
14. J.R. Brown, D.K.C. Hodgeman. An ESR study of the thermal degradation of Kevlar 49 aramid. *Polymer* **23**, 365 (1982).
15. I.M. Brown, T.C. Sandreczki, R.J. Morgan. Electron paramagnetic resonance studies of Kevlar 49 fibres: stress-induced free radicals. *Polymer* **25**, 759 (1984).
16. A. Romanyukha, F. Trompier, L.A. Benevides. Kevlar as a potential accident radiation dosimeter for first responders, law enforcement and military personnel. *Health Phys.* **111**, 127 (2016).
17. Lu Xu, Hu Jiangtao, Ma Hongjuan, Wu Guozhong. Electron-beam-induced post-grafting polymerization of acrylic acid onto the surface of Kevlar fibers. *Radiat. Phys. Chem.* **145**, 74 (2018).
18. J. Sun, L. Yao, S. Sun, Y. Qiu. ESR study of atmospheric pressure plasma jet irradiated aramid fibers. *Surf. Coat. Technol.* **205**, 5312 (2011).
19. T.V. Pokholok, S.M. Lomakin, I.G Kalinina. Interaction of nitrogen dioxide with poly-*p*-phenylene terephthalamide (Terlon). *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 155 (2022).
20. M. Trigo-López, J.M. García, J.A. Reglero Ruiz, F.C. García, R. Ferrer. Aromatic polyamides. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (John Wiley and Sons, (2019), p 1.

Одержано 19.07.23

M.O. Graschenkova, A.-M.V. Tomina, O.I. Burya, S.V. Krasnovyd, A.A. Konchyts', B.D. Shanina

MAGNETIC-RESONANCE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ORGANOPLASTICS BASED ON COPOLYMER BSP-7

The properties of the copolymer BSP-7, high-strength and high-modulus Kevlar-like organic fibers (OFs) Terlon and Vniivlon as fillers, and composites BSP-7/OF have been studied using the electron paramagnetic resonance method. The presence of various defects and magnetic impurities is detected in the raw materials and the manufactured composites. Their properties are determined, and the influence of the matrix interaction with the fillers and the environment on them is revealed. A considerable concentration of nitrogen-containing radicals is detected in Terlon, which are associated with the presence of diamine monomers in its structure and which can negatively affect the physical and mechanical characteristics of composites. On the basis of the obtained data, effective BSP-7/OF organoplastics are developed. The measurements of their tribological properties show that the addition of OFs in an optimal concentration to the BSP-7 polymer matrix brings about a substantial reduction of the friction coefficient, the linear wear intensity, and the heat generation. The best results are obtained for composites with Terlon, which is explained not only by its higher elastic modulus, but also a high degree of structural crystallinity, which is in contrast to Vniivlon with its almost amorphous heterocyclic structure. In addition, the process of composite synthesis suggests the application of rather high temperatures and pressures; as a result, nitrogen radicals of Terlon are destroyed, and their negative impact on the long-term stability of composite parameters becomes eliminated.

K e y w o r d s: copolymer BSP-7, electron paramagnetic resonance, Vniivlon, Terlon, composites.