

MATERIAŁY PRZECIWCIERNE Z DREWNA MODYFIKOWANEGO
ORGANICZNYMI ZWIĄZKAMI WIELKOCZĄSTECZKOWYMI

Bronisław I. Wrublewski, Walentyna I. Wrublewska

Uniwersytet w Homlu

Białoruski Instytut Inżynierów Kolejnictwa w Homlu

Właściwości drewna można regulować za pomocą czynników modyfikujących w pożądanym kierunku w zależności od warunków eksploatacji drewna. Celowość wykorzystania drewna naturalnego jako matrycy do wytwarzania materiałów łożyskowych metodą wypełniania systemu kapilarnego drewna różnymi substancjami nadającymi drewnu właściwości przeciwcierne wykazano na podstawie licznych danych doświadczalnych i badań w skali przemysłowej [5, 7, 8].

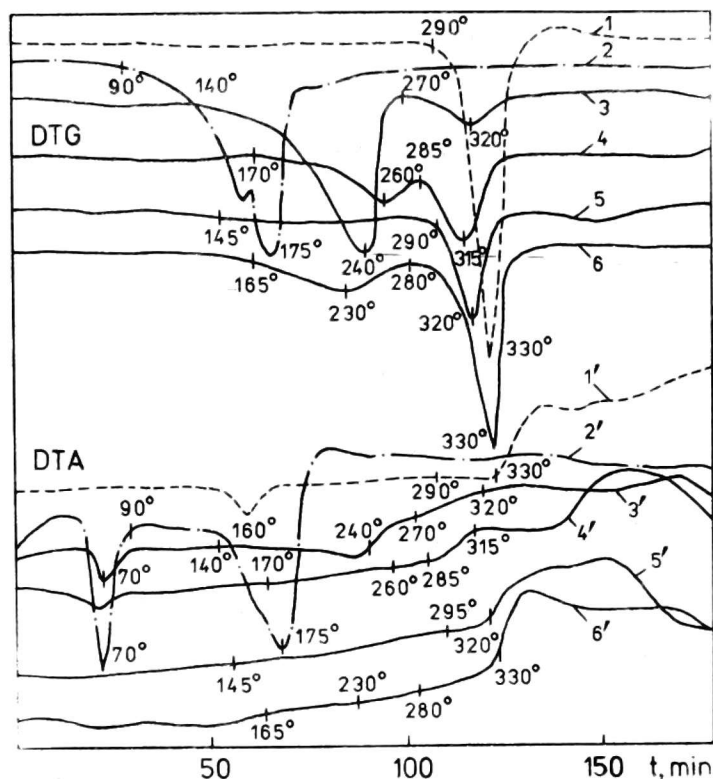
Wysoką odpornością na zużycie i stabilnością współczynnika tarcia w szerokim zakresie temperatur i obciążeń w warunkach samosmarowania charakteryzuje się drewno ściętniane nasycone roztworem polietylenu lub poliizobutyleny w oleju mineralnym w mieszaninie z cieczą krzemoorganiczną [3, 4]. Podczas tarcia zachodzi termomechaniczne dyspergowanie polimeru, jego chemiczne oddziaływanie ze składnikami drewna, tworzenie cienkich warstw smaru, a także przenoszenie na metalowy wał polimeru wygładzającego jego nierówności i likwidującego wiązanie wodorowe między tlenkową warstwą metalu i grupami hydroksylowymi drewna [6].

Istnieją zespoły tarcia, w których obecność smarów mineralnych jest wykluczona. Dlatego został wytworzony materiał przeciwcierny na bazie drewna metodą jego modyfikacji związkami organicznymi - stopem ϵ -kapolaktamu i wyższego kwasu tłuszczowego [2]. Charakteryzuje się on podwyższonymi wskaźnikami wytrzymałościowymi i za-

pewnia stabilne właściwości cieerne w warunkach samosmarowania. Jednakże odporność cieplna materiału sięga jedynie temperatury 80°C . Powyżej tej temperatury zachodzi parowanie ϵ -kaprolaktamu.

W celu zwiększenia odporności na zużycie i trwałości materiału przy zwiększonej temperaturze eksploatacji oraz zapewnienia stabilności właściwości przeciwciernych w szerokim zakresie temperatur do czynnika modyfikującego dodano poli-3,3-bis (chlorometylo) oksabicyklobutanu, tzw. pentaplast [9]. Jest to polimer termoplastyczny charakteryzujący się właściwościami przeciwciernymi [1]. Stwierdzono, że rozpuszcza się on w ϵ -kaprolaktamie. W warunkach stopniowego podnoszenia temperatury między tymi substancjami zachodzą oddziaływania chemiczne. Zaobserwowano wydzielanie białego dymu, który odprowadzano do kolby z wodą. Analiza jakościowa na zawartość jonów Cl^- dała wynik pozytywny, ponieważ po dodaniu do wody kilku kropel 0,1n roztworu AgNO_3 nastąpiło zmętnienie wskutek wydzielenia się nierozpuszczalnego w wodzie chlorku srebra AgCl . Oczywiście zawartość jonów Cl^- w wodzie jest nieznaczna, gdyż atom wodoru w grupie amidowej ma kwasowość taką jak woda czy alkohol. Metodą spektroskopii IR wykazano, że pasmo przy 700 cm^{-1} charakterystyczne dla wiązania C-Cl w widmie pentaplastu zmniejsza swoje natężenie po reakcji z kaprolaktamem.

Reakcja chemiczna ϵ -kaprolaktamu z pentaplastem zachodzi z wydzielaniem chlorowodoru. Oznacza to, że połączenie cząsteczek laktamu z polimerycznym łańcuchem pentaplastu zachodzi w miejscu podstawnika halogenowego. Wziąwszy pod uwagę, że w merze pentaplastu znajdują się dwa atomy chloru, można przypuścić, że reakcja będzie przebiegała z podstawieniem jednego lub obydwu tych atomów. W celu poznania charakteru tej reakcji przebadano metodą analizy termicznej roztwory pentaplastu w stopionym ϵ -kaprolaktamie o stężeniu 10, 30, 50, 70%. We wszystkich przypadkach stwierdzono powstawanie dwóch typów związków, ponieważ na krzywej DTG występują dwa piki (rys.1), a na krzywej TG - dwa stopnie, których nie można przypisać czystemu ϵ -kaprolaktamowi i pentaplastowi z następujących powodów. Wyraźny spadek masy pierwszego składnika obserwuje się w zakresie temperatur $140-170^{\circ}\text{C}$, a maksymalną szybkość jego rozkładu - w zakresie $230-260^{\circ}\text{C}$. Dla drugiego składnika rozkład rozpoczyna się przy $270-290^{\circ}\text{C}$, a największą szybkość tego procesu obserwuje się przy $300-330^{\circ}\text{C}$. Pentaplast zaczyna rozkładać się w temperaturze $290-300^{\circ}\text{C}$, a maksymalna szybkość rozkładu zostaje



Rys. 1. Termogramy 1,1' - pentaplast, 2,2' - ϵ -kaprolaktam, 3,3', 4,4', 5,5', 6,6' - roztwór pentaplastu w stopionym ϵ -kaprolaktamie o stężeniu odpowiednio: 10, 30, 50, 70%

osiągnięta przy 330-340°C. Dla ϵ -kaprolaktamu silny spadek masy obserwuje się przy 80-100°C. Charakterystyki temperaturowe drugiego składnika i pentaplastu różnią się nieznacznie. Kontury krzywych TG roztworu pentaplastu w stopionym ϵ -kaprolaktamie i czystych składników różnią się od siebie, co świadczy o zachodzeniu procesów o różnej szybkości, to jest o istnieniu substancji różnych od kaprolaktamu i pentaplastu. Porównanie charakterystyk temperaturowych pierwszego i drugiego składnika wskazuje, że w pierwszym dominuje związek dwupodstawiony, a w drugim - jednopodstawiony.

Podczas ogrzewania mieszaniny ϵ -kaprolaktamu z pentaplastem zaobserwowano zmiany barwy stopu w zależności od temperatury. W przedziale temperatur 70-120°C stop ma barwę malinową, przy 150-170°C - ciemnozieloną, a powyżej 200°C - ciemnobrązową. Badając próbki pobrane ze stopu przy wymienionych temperaturach stwierdzono, że najwięcej odpornej termicznie substancji - to jest jednopodstawionego ϵ -kaprolaktamu tworzy się przy 150-170°C. Pewna ilość ϵ -kaprolaktamu nie przereagowała z pentaplastem. W próbkach otrzymanych w temperaturze 170°C zawartość swobodnego ϵ -kaprolaktamu jest najmniejsza.

Podczas analizy termicznej mieszaniny ϵ -kaprolaktamu i pentaplastu przy 70°C zachodzi topnienie ϵ -kaprolaktamu i rozpoczyna się proces rozpuszczania pentaplastu, któremu towarzyszy reakcja chemiczna, o czym świadczy brak pików parowania ϵ -kaprolaktamu i topnienia pentaplastu.

Drewno nasycone roztworem pentaplastu w ϵ -kaprolaktamie ma wyższe parametry wytrzymałościowe i wykazuje wysoką stabilność wymiarową przy nasiąkaniu wodą i pochłanianiu pary wodnej.

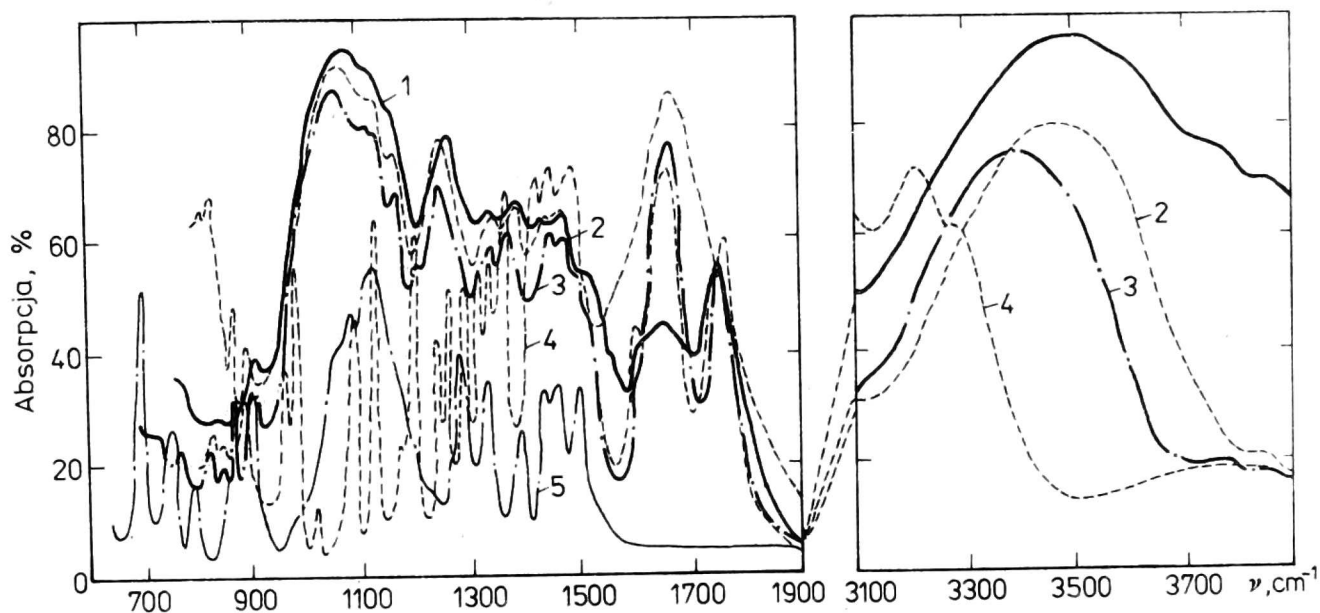
Badając przeciwcierne właściwości materiałów stwierdzono, że ze wzrostem szybkości i obciążenia zmniejsza się współczynnik tarcia i rośnie temperatura w strefie kontaktu. W przypadku drewna modyfikowanego ϵ -kaprolaktamem i kwasem palmitynowym w temperaturze powyżej 70°C zachodzi wzrost współczynnika tarcia i zużycia, a na powierzchniach niekontaktowych pojawiają się kryształki ϵ -kaprolaktamu na skutek jego topnienia i parowania z wnętrza drewna. W materiale tym p_v nie przekracza 1 MPa m/s .

Drewno modyfikowane pentaplastem w stopie kaprolaktamu i kwasu palmitynowego może pracować przy wyższych temperaturach, współczynniki tarcia i temperatury w strefie tarcia są znacznie niższe, maksymalne obciążenie rośnie dwukrotnie, p_v przekracza 2 MPa m/s .

Obecność pentaplastu w drewnie podwyższa odporność drewna na zużycie kilkakrotnie przy badaniach w identycznych warunkach. Przy prędkości poślizgu $v = 0,5 \text{ m/s}$ i obciążeniu $1,0 \text{ MPa}$ na drodze tarcia $37,8 \text{ km}$ zużycie drewna modyfikowanego ϵ -kaprolaktamem z dodatkiem kwasu palmitynowego wyniosło $0,008 \text{ g/cm}^2 \cdot 10 \text{ km}$, a przy wprowadzeniu pentaplastu obniżyło się do $0,0003 \text{ g/cm}^2 \cdot 10 \text{ km}$, to jest 27 razy. Wprowadzenie pentaplastu znacznie zmniejszy także ścieralność materiału. Przy tym ze wzrostem parametrów wytrzymałościowych zużycie materiału zmniejsza się.

W wyniku badań w spektroskopii IR drewna naturalnego, modyfikowanego czystym ϵ -kaprolaktamem i roztworem pentaplastu w stopionym ϵ -kaprolaktamie (rys. 2) stwierdzono, że pasmo drgań walencyjnych OH przesunęło się z 3490 cm^{-1} (w drewnie naturalnym) odpowiednio do 3460 i 3390 cm^{-1} ; efekt energetyczny powstania wiązania wodorowego wynosi odpowiednio $3,6 \text{ kJ/mol}$ i $11,9 \text{ kJ/mol}$. Świadczy to o utworzeniu wiązania wodorowego między grupami OH drewna i grupami C=O i N-H czynnika modyfikującego, przy tym w przypadku nasycenia drewna roztworem pentaplastu w stopionym ϵ -kaprolaktamie efekt energetyczny powstania wiązania wodorowego jest trzykrotnie wyższy.

Pasmo o maksimum przy 700 cm^{-1} w widmie pentaplastu odpowiadające drganiom deformacyjnym C-Cl znika w widmie drewna modyfikowanego, a w widmie stopu zmniejsza swoją intensywność. Pozwala to wnioskować o reakcji chemicznej modyfikatora ze składnikami drewna, jaka zachodzi z udziałem grupy C-Cl.



Rys. 2. Widma IR: 1 - drewna naturalnego, 2 - drewna modyfikowanego ϵ -kaprolaktamem, 3 - drewna modyfikowanego roztworem pentaplastu w stopionym ϵ -kaprolaktamie, 4 - ϵ -kaprolaktamu, 5 - pentaplastu

Ponieważ za pomocą spektroskopii IR trudno określić charakter tej reakcji ze względu na skomplikowany skład chemiczny drewna, przeto posłużono się metodą analizy termicznej. W tym celu przeprowadzono modelowe reakcje pentaplastu i jego roztworu w stopionym ϵ -kaprolaktamie z podstawowymi składnikami drewna - celulozą i ligniną. W wyniku analizy krzywych DTG ustalono, że czysty i dwupodstawiony pentaplast są w stosunku do składników drewna chemicznie obojętne, natomiast jednopodstawiony tworzy produkty o większej stabilności termicznej. Destrukcja celulozy rozpoczyna się przy 205°C , a ligniny przy 210°C . Produkty ich reakcji z jednopodstawionym pentaplastem rozkładają się odpowiednio przy 245 i 280°C .

Do otrzymania jednopodstawionego pentaplastu potrzeba po jednej cząsteczce ϵ -kaprolaktamu na każdy mer pentaplastu. Warunek ten jest spełniony przy stosunku ilościowym obu składników 1:1. Jednakże nasycenie drewna można przeprowadzić przy zawartości ϵ -kaprolaktamu w stopie do 30%, ponieważ dalsze zwiększanie jego

stężenia prowadzi do wzrostu lepkości. Dlatego wewnątrz drewna znajduje się pentaplast jedno- i dwupodstawiony, a także nieznaczna ilość wolnego ϵ -kapolaktamu.

W procesie tarcia, pod wpływem wydzielającego się ciepła zachodzi topnienie czynnika modyfikującego. Jak wynika z analizy termogramów dwupodstawiony pentaplast zaczyna rozkładać się w temperaturze 140–170°C. Na krzywych DTA występuje pik topnienia ϵ -kapolaktamu, brak natomiast endotermicznego piku parowania. Zatem w strefie kontaktu wchodzi on w reakcje chemiczne z produktami termicznego rozkładu dwupodstawionego pentaplastu. Powstające produkty reagują ze składnikami drewna i tworzą odporne termicznie warstwy graniczne chroniące drewno przed rozkładem. Świadczy o tym wysoka odporność na zużycie i obciążalność tego materiału w porównaniu z drewnem modyfikowanym czystym ϵ -kapolaktamem.

LITERATURA

1. Biełyj W. A., Dowgjało W.A., Jurkiewicz O, P.: Polimernyje pokrytija. Nauka i Technika, Mińsk 1976.
2. Biełyj W. A., Fiodorowa L. T., Wrublewskaia W.I., Kupczinow B.I.: Samosmazywajuszczij material. Awtor. Swid. 586000, (SSSR) Biull. Izobr., 48, 1978.
3. Biełyj W. A., Kupczinow B. I., Wrublewskaia W. I., Kononienko L. I., Sawickij W. N.: Antifrikcionnyj material. Awtor. swid. 5255447 (SSSR), Biull. Izobr., 31, 1976.
4. Biełyj W. A., Kupczinow B. I., Wrublewskaia W. I., Michniewicz A. S.: Antifrikcionnaja pressowannaja drowiesina. Awtor. swid. 306960 (SSSR), Biull. Izobr., 20, 1971.
5. Biełyj W. A., Wrublewskaia W. I., Kupczinow B. I.: Drowiesnopolimeryjne konstrukcionnyje materialy i izdielija. Nauka i tiechnika, Mińsk 1980.
6. Kupczinow B. I., Wrublewskaia W. I.: Modyfikacija pressowannoj drowiesiny tugoplawkimi smazkami. Izwestija AN BSSR, seria fizyko-tiechniczeskich nauk, 2, 1974, s. 110-114.
7. Podszipniki skolzenija iz drowiesnych materialow. Prod. Eng. (USA), 48, 3, 1977, s. 25-26.
8. Rakin G.: Pressowannaja drowiesina i drowiesnyje plastiki w maszynostrojenii. Maszynostrojenije, Moskwa 1965.

Б. И. Врублевский, В. И. Врублевская

АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ДРЕВЕСИНЫ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Р е з ю м е

В статье рассматриваются результаты исследований по усовершенствованию самосмазывающегося материала – древесины пропитанной ϵ -

-капролактамом. Для улучшения термической стабильности, к ϵ -капролактаму прибавляли поли-3,3-бис(хлорометило) оксациклобутан (пентапласт). Примененный метод инфракрасной спектроскопии позволил установить, что оба компонента реагируют друг на друга. Проводился также термогравиметрический анализ этого процесса. Прибавка пентапласта значительно улучшала устойчивость полученного материала к износу. Спектры ИК и термогравиметрический анализ модифицированной таким образом древесины показал наличие не только водородных связей между пропитывающим веществом и древесиной, но и сродственность химических реакций между пентапластом и клетчаткой. В результате этой реакции образуется продукт с высокой термической стабильностью.

B. I. Vrublevskiy, V. I. Vrublevskaya

ANTIFRICTIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF WOOD
MODIFIED WITH HIGH-MOLECULAR ORGANIC COMPOUNDS

S u m m a r y

The results of investigations on improvement of self-lubricating material of wood imbibed with ϵ -caprolactame are presented in the paper. To improve the thermal resistance, poly-3.3-bis(chloromethylo)oxacyclobutane (pentaplast) was added to ϵ -caprolactame. The IR spectroscopy method has proved that both components react to each other. Also the thermogravimetric analysis of this process was carried out. The pentaplast addition considerably improves the wearing strength of the material obtained. The IR spectra and the thermogravimetric analysis of the wood modified in such a way proved the existance not only of hydrogen bonds between the impregnate and the wood, but also the occurrence of chemical reaction between pentaplast and cellulose. In consequence of the reaction a product of higher thermal stability is formed.