

УДК 541.64:539.199:536.7

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ГИБКОСТИ ЦЕПИ
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ НА ИХ ТЕРМОФРИКЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА**

*Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П.,
Мамаашвили Г. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И.,
Ронова И. А., Кроян С. А., Кронгауз Е. С.,
Травникова А. П., Беломоина Н. М.*

Методом Монте-Карло рассчитана величина статистического сегмента $A_{\text{св}}$ в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей ряда полифенилхиноксалинов различного химического строения. Установлена четкая линейная зависимость между величиной $A_{\text{св}}$ и такими физико-механическими свойствами полифенилхиноксалинов, как температура размягчения и коэффициент трения. Показано, что увеличение термодинамической (равновесной) гибкости полимерной цепи (уменьшение величины $A_{\text{св}}$) приводит к понижению температуры размягчения и коэффициента трения полифенилхиноксалинов. Такая же закономерность наблюдается для коэффициента трения в широком диапазоне температур наполненных графитом (до 60 об.%) систем на основе полифенилхиноксалинов.

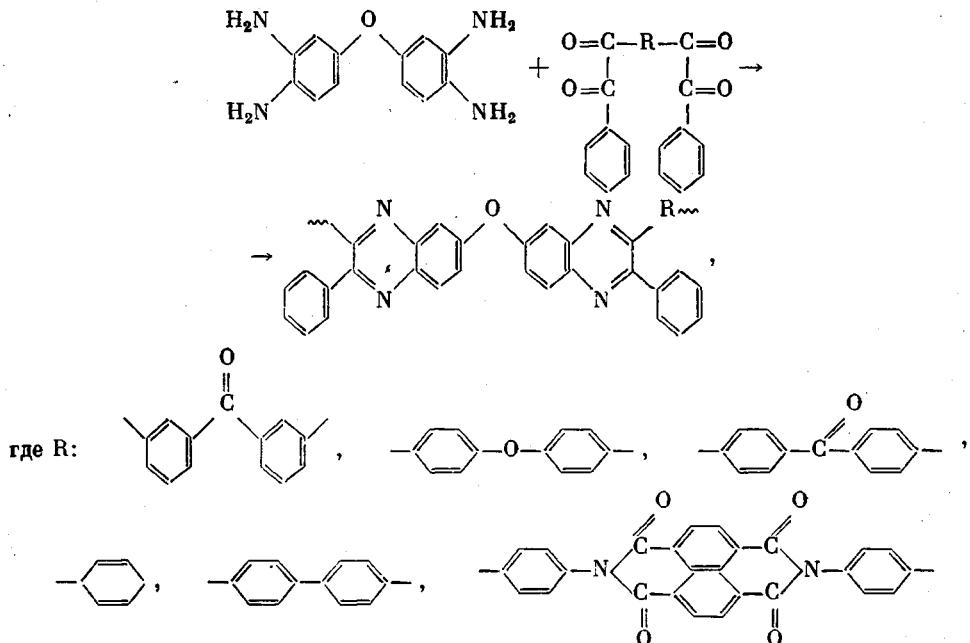
Ранее [1] при исследовании поведения в процессе трения антифрикционных наполненных систем на основе полиарилатов и дисульфида молибдена было установлено, что изменения строение полимерной цепи введением в основную цепь ароматических ядер, гетерогрупп, полярных групп или объемистых боковых заместителей, можно расширять температурные границы низкого и стабильного коэффициента трения материалов.

В связи с этим для создания новых термостойких антифрикционных пластмасс представляло интерес использовать в качестве связующих полигетероарилены — циклоцепные полимеры, содержащие в основной цепи конденсированные циклические группировки, соединенные гетероатомами или гетерогруппами. Эти полимеры обладают достаточно высокой термостойкостью и в то же время способны размягчаться ниже их температуры разложения.

Из большого числа синтезированных в последние годы полигетероариленов значительный интерес представляют полифенилхиноксалины (ПФХ) [2], обладающие хорошими физико-механическими свойствами, высокой термостойкостью и хорошей перерабатываемостью в изделия.

Целью настоящего исследования явилось установление влияния химического строения звена макромолекулы и связанной с ним равновесной гибкости ПФХ различного строения на их температуру размягчения и коэффициент трения, а также на термофрикционные свойства пластмасс на основе этих ПФХ.

В качестве объектов исследования были выбраны полифенилхиноксалины, полученные на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилкислоты и различных бис- α -кетонов (таблица). Синтез полимеров осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации мономеров в среде хлорированных углеводородов при эквимольном соотношении компонентов по схеме



Коэффициенты трения пластмасс определяли на машине торцевого трения И-47 при удельной нагрузке $P=2 \text{ кГ/см}^2$ и скорости скольжения $v=2 \text{ м/сек}$, а полимеров при $P=0,5 \text{ кГ/см}^2$ и $v=0,5 \text{ м/сек}$ в течение 1 часа. Контртело – сталь 2×13. Использовали полимерные образцы в виде втулок размером $22 \times 12 \text{ мм}$. Релаксационные свойства исследовали на релаксометре, а определение температуры размягчения проводили на плоскостном пластометре ПП-1 по разработанной ранее методике [3].

Для количественной оценки равновесной гибкости полимерной цепи использовали статистический сегмент (сегмент Куна) $A=\langle h^2 \rangle / nl_0$, где $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, состоящей из n структурных единиц*; в наших расчетах эта величина полностью определяется химическим строением полимерной цепи (длинами виртуальных связей** и углами между ними); l_0 – контурная длина повторяющейся структурной единицы. Статистическим сегментом Куна широко пользуются в литературе для сравнительной оценки равновесной гибкости полимерных молекул разной структуры.

Геометрические параметры повторяющейся структурной единицы ПФХ были вычислены, исходя из имеющихся в литературе данных о строении простых органических соединений. На основании длин виртуальных связей, их числа и углов между ними методом Монте-Карло рассчитаны на ЭВМ значения сегмента Куна A_{cv} в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей.

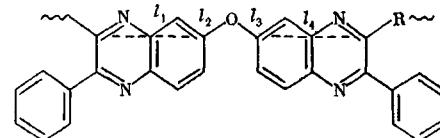
В таблице приведены температуры размягчения, коэффициенты трения полимеров и наполненных систем, вычисленные значения сегмента Куна и некоторые геометрические параметры структурных единиц: контурная длина всей структурной единицы l_0 , часть контурной длины, приходящаяся на фрагмент R l'_0 , число виртуальных связей r во фрагменте R .

Контурные длины структурных единиц всех исследуемых полимеров довольно близки (19–23 Å); исключение составляет лишь полимер, содержащий дифенилнафтилимидный фрагмент (полимер 6). В основной повторяющейся единице полимера 6 контурная длина в 1,5 раза больше, чем в остальных полимерах.

* Структурная единица – наименьший повторяющийся участок полимерной цепи.

** Виртуальная связь – это жесткий участок цепи, аппроксимированный прямой, вокруг которой возможно вращение. В частном случае это может быть валентная связь, в более общем она может содержать не только валентные связи, но и циклы.

Структурные параметры и некоторые свойства полифенилхиноксалинов



Полимер, №	R	Т. размягч., °C	Коэффициент трения <i>f</i>		<i>A</i> _{CB} , Å	<i>l</i> ₀ , Å	<i>l</i> _{0'} , Å	<i>p</i>
			полимера	наполненной системы				
1		205–215	0,76	0,28	17	23,1	12,0	4+6
2		210–220	0,63	0,18	30	22,5	10,0	4+2
3		240–250	0,80	0,32	32	22,7	10,1	4+2
4		270–280	0,68	0,23	33	18,9	5,8	4+1
5		290–300	0,73	0,26	49	21,8	10,1	4+1
5		370–380	0,82	0,33	71	30,2	18,4	4+1

ряющейся структурной компоненте этого ряда полимеров — фенилхиноксалиновом фрагменте — четыре виртуальные связи, и на долю этого фрагмента приходится примерно половина контурной длины всей структурной единицы. Остальная часть приходится на фрагмент R, геометрическое строение которого определяет значение статистического сегмента для выбранных полифенилхиноксалинов. С ростом числа виртуальных связей при одной и той же контурной длине увеличивается гибкость фрагмента R и, следовательно, всей полимерной цепи. Так, например, в 3,3'-бензофеноновом фрагменте (полимер 1) — шесть виртуальных связей, а в 4,4'-бензофеноновом фрагменте (полимер 3) — их две. Поэтому полимер, содержащий первый фрагмент, имеет сегмент Куна заметно меньший, чем полимер, содержащий второй фрагмент. Полимеры с дифенилоксидным (полимер 2) и 4,4'-бензофеноновым (полимер 3) фрагментами имеют одинаковое число близких по длине виртуальных связей, и углы между ними также мало отличаются. Поэтому мало отличаются и величины $A_{\text{св}}$ для этих полимеров. С ростом длины виртуальных связей в фенильном, дифенильном и фенилнафтилимидном фрагментах (полимеры 4–6) величина статистического сегмента также растет с 33 до 71 Å.

Таким образом, на основании полученных данных можно считать, что химическое строение полимерной цепи в исследованном ряду ПФХ определяет довольно широкий диапазон изменения ее термодинамической гибкости ($A_{\text{св}}=17$ –71 Å). Кроме того, следует отметить, что для исследуемого ряда ПФХ величина $A_{\text{св}}$ относительно невелика, что свидетельствует об их значительной термодинамической гибкости.

Как видно из таблицы, температура размягчения линейно уменьшается с увеличением термодинамической гибкости: она тем ниже, чем меньше значение $A_{\text{св}}$. Как известно, температура размягчения в конечном счете, независимо от длины цепи, определяется кинетической подвижностью сегментов макромолекул. Линейная зависимость температуры размягчения от $A_{\text{св}}$ указывает, что в данном случае кинетическая гибкость цепи в значительной мере определяется ее термодинамической гибкостью, а межмолекулярное взаимодействие в этом относительном изменении т. размягч. не играет существенной роли. По-видимому, это обусловлено тем, что изменение равновесной гибкости достигается в основном за счет фрагментов ароматического строения, которые близки по величине энергии когезии.

Такая же линейная зависимость наблюдается и для коэффициента трения (таблица). Более того, линейная зависимость f от $A_{\text{св}}$ сохраняется и для наполненных графитом систем (таблица). Влияние трения наполнителя — графита оказывается лишь на общем понижении величины коэффициента трения (0,63–0,82 у ненаполненных и 0,18–0,33 у наполненных систем), а закономерность понижения коэффициента трения с уменьшением величины $A_{\text{св}}$ сохраняется.

Из обеих зависимостей выпадают значения коэффициента трения для полимеров 1 и 3, содержащих 3,3'-бензофеноновый и 4,4'-бензофеноновый фрагменты соответственно. Несмотря на значительную термодинамическую гибкость макромолекул этих полимеров ($A_{\text{св}}=17$ и 32 Å), они имеют относительно высокие значения f (0,76–80 у ненаполненных и 0,28–0,32 у наполненных систем). Изучение образцов этих полимеров после трения показало, что в их поверхностных слоях наблюдаются частицы перенесенного металла, в то время как для других ПФХ за время опыта (1 час) перенос металла отсутствовал.

Эти интересные экспериментальные факты потребовали более детального исследования. С этой целью были изучены термофрикционные и релаксационные свойства в широком диапазоне температур — от 40 до 400° (рис. 1 и 2). Важно было проследить, сохраняется ли зависимость f от $A_{\text{св}}$ при повышенных температурах. Из рис. 1 видно, что кроме систем на основе полимеров 1 и 3, все остальные сохраняют зависимость коэффици-

ента трения от термодинамической гибкости цепи во всем исследованном диапазоне температур — термофрикционные кривые расположены симметрично изменению $A_{\text{св}}$. Например, для системы на основе полимера 6 ($A_{\text{св}} = 71 \text{ \AA}$) коэффициент трения остается самым высоким во всем диапазоне температур, и положение термофрикционной кривой понижается по мере

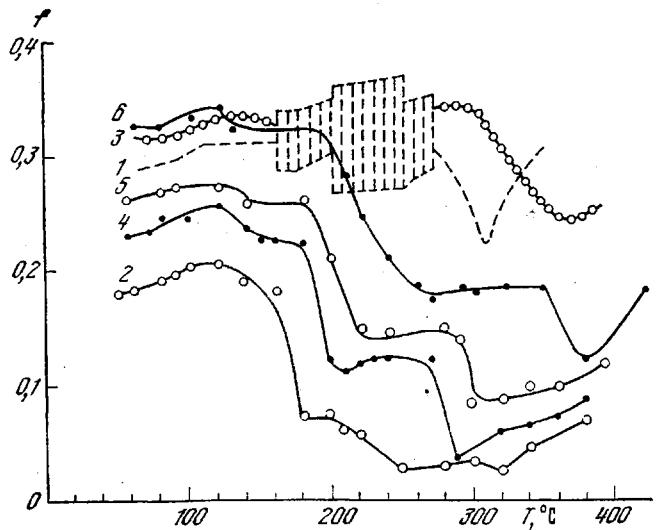


Рис. 1. Термофрикционные кривые наполненных графитом систем на основе полифенилхиноксалинов. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

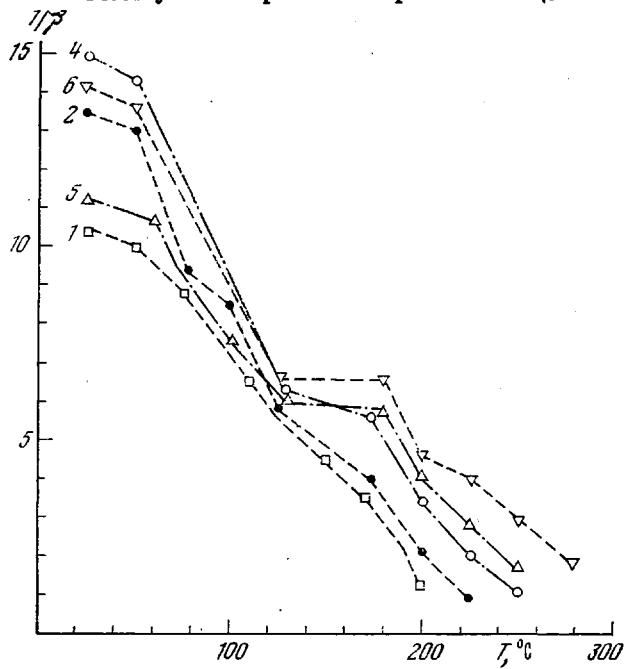


Рис. 2. Зависимость обратной величины относительного понижения напряжения от температуры для полифенилхиноксалинов

уменьшения величины $A_{\text{св}}$ (кривые 5, 4 и 2, соответствующие полимерам с $A_{\text{св}} = 49, 33$ и 30 \AA). Кроме того, полученные данные (рис. 1) показывают, что для наполненных систем на основе полифенилхиноксалинов под воздействием температуры наблюдается постепенное понижение коэффи-

циента трения, что, по-видимому, обусловлено двумя причинами: уменьшением межмолекулярного взаимодействия и уменьшением коэффициента трения наполнителя — графита.

При этом поведение систем на основе полимеров 1 и 3 снова отличается от поведения остальных полимерных систем. Уменьшение f для этих двух систем с ростом температуры происходит гораздо медленнее, коэффициент трения остается относительно постоянным (0,26–0,28) вплоть до самых высоких температур, а в области температур размягчения процесс трения имеет нестабильный характер, чего не наблюдается для систем на основе остальных полимеров. Подобное поведение полифенилхинооксалинов 1 и 3 и систем на их основе может быть связано с наличием в звене макромолекул этих полимеров реакционноспособной электроноакцепторной карбонильной группы, приводящей в процессе трения к образованию в поверхностных слоях частично или полностью спицовых структур. Сшивка естественно должна приводить к повышению коэффициента трения. Высокая термодинамическая гибкость макромолекул этих полимеров, обеспечивающая низкую температуру размягчения, благоприятствует этому процессу, отсюда нестабильный характер изменения коэффициента трения пластмасс при температуре размягчения и выше (от 200 до 270°).

Более сложный характер имеет процесс размягчения ПФХ, исследованный релаксационным методом по изменению обратной величины падения напряжения β (рис. 2). В этом случае не удается проследить такой четкой взаимосвязи с термодинамической гибкостью полимерной цепи, как в предыдущих примерах. Однако внимательное рассмотрение характера изменения термофрикционных и релаксационных свойств ПФХ позволяет заметить ряд фактов, существенных для понимания поведения полимеров при исследовании их физико-механических свойств. Во-первых, сопоставляя термофрикционные и релаксационные кривые, можно заметить, что температурные границы их изменений практически совпадают. В интервале температур от 120–130 до 180–190°, где у материалов на основе полимеров 4–6 наблюдается стабилизация релаксационных свойств, также стабилизируется и коэффициент трения. Протяженность этой температурной зоны (от 130 до 190°) у всех исследуемых ПФХ практически одинакова, кроме образцов 1 и 2, у которых в этом интервале температур скорость протекания релаксационных процессов увеличивается.

В интервале температур 190–200° у всех материалов наблюдается резкое уменьшение коэффициента трения, что может быть обусловлено понижением коэффициента трения используемого графита, а также изменением скорости протекания релаксационных процессов в полимерном связующем. В области температур размягчения ПФХ все материалы обладают минимальными коэффициентами трения, что обусловлено увеличением скорости релаксации в этой области температур. При этом наблюдается нарушение конструкционных форм образцов, что позволяет считать температуру размягчения линейных ПФХ температурной границей работоспособности их наполненных систем при трении.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить линейную зависимость между термодинамической гибкостью выбранного ряда полифенилхинооксалинов с различным химическим строением тетракетонной компоненты и их температурами размягчения, коэффициентом трения и термофрикционными свойствами наполненных графитом систем на их основе. ПФХ, имеющие в полимерном звене электроноакцепторные карбонильные группы, и наполненные графитом системы на их основе не подчиняются выведенной закономерности.

Можно ожидать также, что равновесная гибкость определяет не только температуры размягчения и коэффициенты трения, но и многие другие физико-механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Грибова, В. В. Коршак, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А12, 2408, 1970.
 2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук, Высокомолек. соед., Б16, 509, 1974.
 3. Б. С. Лиознов, А. П. Краснов, Сб. статей «Заводская лаборатория», «Металлургия», 1971, стр. 96.
-

THE EFFECT OF THERMODYNAMICAL FLEXIBILITY OF POLYPHENYLQUINOXALINES CHAIN ON THEIR THERMAL FRICTIONAL PROPERTIES

*Korshak V. V., Gribova I. A., Krasnov A. P., Mamatsashvili G. V.,
Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A., Kroyan S. A.,
Krongauz E. S., Travnikova A. P., Belomoina N. M.*

Summary

For a number of polyphenylquinoxalines of different chemical structure the Monte Carlo method was used for the calculation of the value of statistical segment A_{cb} using an assumption about free rotation around virtual bonds. It was found a clear linear dependence between the value A_{cb} and such physicochemical properties as the softening temperature and friction coefficient. It was shown that for the polyphenylquinoxalines the increase of the thermodynamical (equilibrium) flexibility of polymer chain (the decrease of the value A_{cb}) leads to the decrease of the softening temperature. Such a regularity is observed for the friction coefficient in a wide range of temperatures for systems filled with graphite (less than 60% by volume) on the basis of the polyphenylquinoxalines.
