

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1980

УДК 541.64:539.62

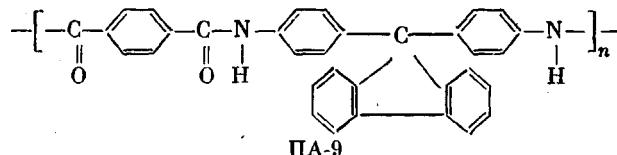
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ

*Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С.-С. А.,
Некрасов Ю. С., Автюсиян Ю. Л., Грибкова П. Н.,
Серов И. К.*

Масс-спектральным методом исследованы деструктивные превращения, протекающие в наполненных системах на основе ароматического полиамида терефталевой кислоты и анилинфлуорена в процессе трения при повышенных температурах. Установлено, что при трении полиамидное связующее претерпевает существенные деструктивно-структурные превращения под действием температуры, кислорода и механического поля. Показано, что введение в наполненные системы небольших количеств полиамидокарборана на основе 1,7-м-карборандикарбоновой кислоты и бензидина приводит к значительному снижению скорости деструктивных превращений в полиамидном связующем, что обуславливает улучшение смазочных свойств наполненных систем.

Большинство антифрикционных самосмазывающихся пластмасс (АСП) — это, как правило, многокомпонентные системы, смазочные свойства которых в значительной мере определяются характером физико-химических превращений, протекающих в процессе трения под действием высоких температур, кислорода и механического поля. В связи с этим для создания АСП, обладающих улучшенными смазочными свойствами при высоких температурах, большое значение приобретают исследования деструктивных превращений, протекающих в полимерном связующем при трении. Настоящая работа посвящена исследованию такого рода превращений в АСП на основе одного из важнейших классов термостойких полимеров — ароматических полиамидов.

В качестве объекта исследования была выбрана наполненная система на основе связующего — ароматического карбового полиамида, полученного поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена [1]



и антифрикционного наполнителя — графита Тайгинского, марки ЭУТ-1, ГОСТ 10274-65. Содержание графита в наполненных системах составляло 30 вес. %.

Образцы для исследований (втулки размером 22×12 мм) получали компрессионным прессованием наполненных систем при 375°. Исследование фрикционных свойств АСП проводили на машине торцевого трения типа И-47-К-54 [2] при нагрузке ~2 кГ/см² и скорости скольжения ~2 м/сек. Температуру на поверхности трения поддерживали с помощью внешнего обогревания. Скорость подъема температуры при термофрикционных испытаниях составляла ~10 град/мин. Сопрягаемая поверхность — контр-тело из стали 2×13. Анализ низкомолекулярных продуктов разложения АСП проводили на масс-спектрометре MS-30 с системой обработки данных DS-50 и использованием системы прямого ввода пробы; температура ионного источника 320°, энергия ионизирующих электронов 70 эв.

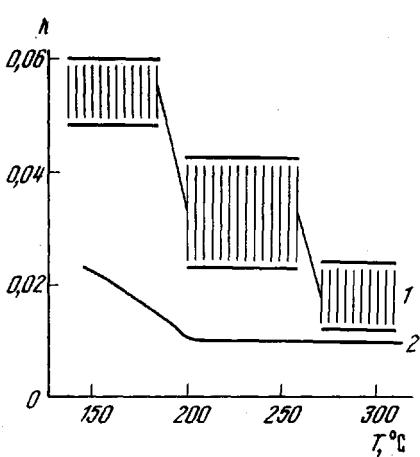


Рис. 1. Термофрикционные кривые при трении на воздухе образцов АСП без стабилизатора (1) и с 0,5 вес.% ПА-К (2); K – коэффициент трения

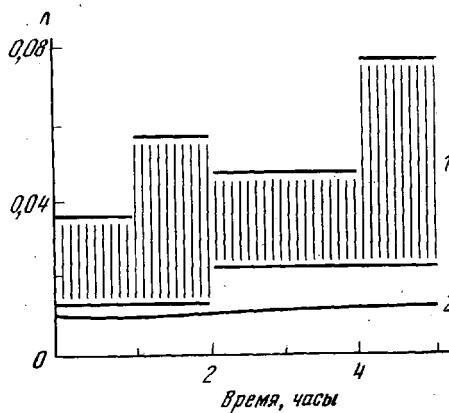


Рис. 2. Изменение коэффициента трения в зависимости от продолжительности испытания на воздухе при 300° образцов АСП без стабилизатора (1) и с 0,5 вес.% ПА-К (2)

На рис. 1 и 2 (кривые 1) представлены термофрикционные кривые АСП на основе полиамида ПА-9. Как видно из полученных результатов, трение АСП во всем исследованном интервале температур имеет нестабильный характер. Износ АСП в условиях трения на воздухе при 300° является значительным (табл. 1).

Такой характер трения АСП на основе полиамида ПА-9 мог быть в значительной мере обусловлен протеканием физико-химических превращений в полимерном связующем в процессе трения под влиянием высоких температур, кислорода и механического поля. Как известно [3], полимер ПА-9 в условиях термоокисления при высоких температурах претерпевает существенные деструктивно-структурные превращения, сопровождающиеся образованием значительных количеств окислов углерода, а также различных твердых и жидкых низкомолекулярных продуктов разложения.

Для более углубленного понимания физико-химических процессов, протекающих в наполненных системах на основе полимера ПА-9 при трении на воздухе при 300°, было проведено масс-спектральное исследование поверхностных слоев после трения. С целью выявления роли механического поля на глубину протекания деструктивно-структурных процессов в полимерном связующем была также исследована поверхность АСП, термообработанная в идентичных условиях (в отсутствие механического поля).

В табл. 2 представлены результаты масс-спектрального анализа АСП после термообработки, а также поверхностных слоев после трения АСП на воздухе в течение 5 час. при 300°. Как видно из полученных данных, основными низкомолекулярными продуктами разложения полимера ПА-9, наполненного графитом после термообработки, являются «тяжелые осколки» макромолекул с m/e 452, 361, 348, 257, а также бензойная кислота, бензальдегид, бензонитрил, анилин, бензол. В масс-спектрах присутствуют также интенсивные ионы C_6H_5CO и C_6H_5 , которые могут образоваться как в результате распада соединений (ионов) с m/e 452, 361, 122, 106, так и в результате ионизации соответствующих радикалов, возникающих при термораспаде полимера ПА-9 в условиях проведения эксперимента.

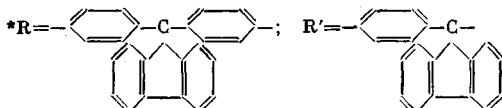
Образование перечисленных выше соединений можно рассматривать как результат комбинированного протекания процессов гетеролитическо-

Таблица 1
Весовой износ АСП в процессе трения на воздухе при 300°

АСП	Весовой износ (мг/час) при продолжительности испытаний, часы				
	1	2	3	4	5
Без стабилизатора	36,0	79,8	96,0	121,4	147,1
С добавкой 0,5 вес.% ПА-К	5,6	8,4	10,3	12,2	15,9

Таблица 2
Результаты масс-спектрального анализа поверхностных пленок АСП
после термообработки на воздухе при 300° в течение 5 час. (а, а')
и после трения в тех же условиях (б, б')

m/e	Структура соединения (иона) *	Данные масс-спектров образцов **							
		без стабилизатора				с 0,5 вес.% ПА-К			
		а		б		а'		б'	
		A	B, %	A	B, %	A	B, %	A	B, %
452	C ₆ H ₅ CONH-R-NH ₂	3947	7,3	2335	7,4	329	3,8	-	-
361	C ₆ H ₅ CONH-R'-H	1311	2,6	503	1,6	-	-	-	-
348	H ₂ N-R-NH ₂	2848	5,2	1762	5,6	-	-	-	-
257	H ₂ N-R'-H	4748	8,8	2324	7,4	820	9,4	385	6,8
122	C ₆ H ₅ COOH	2128	4,2	1253	4,0	1266	14,6	743	13,0
106	C ₆ H ₅ CHO	1644	3,1	886	2,8	-	-	-	-
105	C ₆ H ₅ CO	20357	37,8	12012	38,5	3568	41,0	2202	39,0
103	C ₆ H ₅ CN	2873	5,2	1748	5,4	391	4,5	537	9,5
93	C ₆ H ₅ NH ₂	3726	6,9	1706	5,4	1554	17,8	554	9,8
78	C ₆ H ₆	3061	5,7	1814	5,7	404	4,4	-	-
77	C ₆ H ₅	8604	16,8	4903	15,6	366	4,2	1230	24,8
	Общее количество	55 286	100	31 246	100	8698	100	5651	100



** A — абсолютная интенсивность соответствующего пика на масс-спектре; B — отношение интенсивности соответствующего пика к полному ионному току, %.

го распада амидных связей и гомолитического распада связей NH-CO, фенил-C, фенил-N макромолекул полиамида ПА-9, что согласуется с полученными ранее результатами по исследованию термической деструкции ароматических полiamидов [4-7].

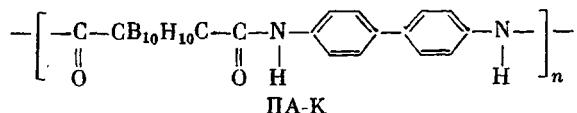
Исследование термомеханических свойств поверхностных слоев показало (рис. 3, кривые 1а, 1б), что после трения образец становится значительно менее деформируемым при высоких температурах (выше 400°) по сравнению с термообработанным. Такой характер изменения деформируемости образца может быть обусловлен образованием сетчатой структуры в полимерном связующем при трении. В частности, определение содержания растворимой фракции полимера, извлеченного из поверхностных слоев, до и после трения показало, что оно уменьшается в 2 раза (от 29 до 14%).

Результаты масс-спектрального исследования поверхностных слоев после трения приведены в табл. 2 (графа б). Анализ отношения интенсивностей пиков продуктов распада к полному ионному току у термообработанных образцов и образцов, извлеченных с поверхности трения (табл. 2, графы а и б), показал, что они практически не различаются между собой.

Это может свидетельствовать об идентичном характере деструктивных превращений, протекающих в полиамидном связующем, с той лишь разницей, что при трении возрастает скорость структурирующих процессов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно полагать, что глубокие физико-химические превращения, протекающие в полимерном связующем в результате механодеструктивных процессов, и обусловливают неустойчивый характер трения АСП на основе полиамида ПА-9 в исследованном интервале температур, а также повышенный износ при 300°.

В связи с этим для создания антифрикционных самосмазывающихся пластмасс, обладающих улучшенными смазочными свойствами в условиях трения при высоких температурах, целесообразно было ингибировать деструктивные процессы в полимерном связующем при трении. Ранее [8] было показано, что полиамид ПА-9 может быть стабилизирован при высоких температурах добавлением к нему небольших (0,5–1 вес. %) количеств полиамидокарбона, полученного поликонденсацией дихлорангидрида 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина [9]



Представляло интерес использовать полученные результаты при создании наполненных стабилизованных антифрикционных пластмасс на основе полиамида ПА-9.

Исследование термофрикционных свойств АСП показало (рис. 1 и 2, кривые 2), что введение в ПА-9 небольшого количества полиамидокарбона (0,5 вес. %) приводит к снижению коэффициента трения и стабилизации характера трения во всем исследованном интервале температур. Это могло быть обусловлено снижением скорости деструктивных превращений под действием стабилизатора, протекающих в полиамидном связующем в процессе трения при высоких температурах.

С целью проверки сделанного предположения мы провели массспектральный анализ поверхностных слоев АСП после трения на воздухе при 300°, стабилизированных полиамидокарбоном ПА-К, а также слоев АСП, термообработанных в идентичных условиях. Как видно из полученных результатов (табл. 2, графы *a'* и *b'*), введение полиамидокарбона

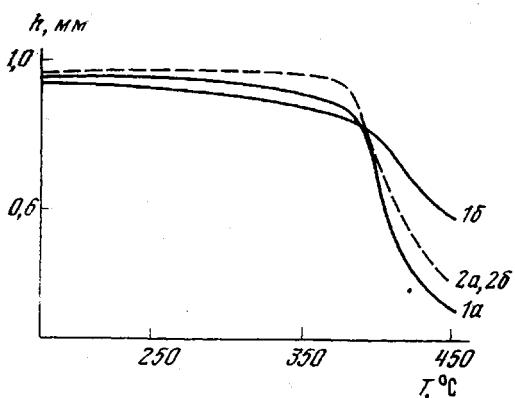


Рис. 3. Термомеханические свойства поверхностных слоев АСП, термообработанных на воздухе в течение 5 час. при 300° (1a; 2a) и после трения в тех же условиях (1b; 2b), без стабилизатора (1a; 1b) и с 0,5 вес.% ПА-К (2a; 2b); *h* – высота образца

оказывает значительное влияние на термические свойства наполненных систем на основе полиамида ПА-9. В этом случае не происходит образование «тяжелых продуктов» с *m/e* 452, 361, 348, а также бензальдегида, увеличивается содержание бензойной кислоты и анилина, а количество продуктов с *m/e* 257 и 105 практически не меняется. Полученные результаты, а также сравнение величин полного ионного тока свидетельствуют о преимущественном уменьшении скорости процессов гомолитического распада основных связей макромолекул полиамида ПА-9 в условиях термодеструкции.

Масс-спектральный анализ поверхностных слоев после трения АСП в присутствии ПА-К также свидетельствует о существенных различиях процессов, протекающих в полиамидном связующем по сравнению с нестабилизованными материалами.

Анализ отношений интенсивностей пиков продуктов распада к полному ионному току у термообработанных стабилизированных образцов и образцов, извлеченных с поверхности трения, показал, что и в этом случае они практически не изменяются. Не меняются и термомеханические свойства поверхностных слоев после трения (рис. 3, кривые 2а; 2б), а также содержание в полимере золь-фракции, извлеченной из поверхности трения по сравнению с термообработанной поверхностью. Износостойкость АСП на основе полиамида ПА-9 с добавкой 0,5 вес.% ПА-К значительно возрастает (табл. 1).

Исходя из полученных экспериментальных данных по исследованию поведения АСП на основе полиамида ПА-9, наполненного графитом, в процессе трения при 300° можно заключить, что нестабильный характер трения и большой износ материалов в этих условиях обусловлены в значительной мере интенсивным протеканием деструктивных превращений преимущественно вследствие гомолитического распада основных связей макромолекул полиамида ПА-9. Введение небольших количеств полиамидокарборана ПА-К в наполненную графитом полимерную систему вызывает ингибирование скорости протекания таких процессов и, как следствие этого, приводит к значительному улучшению смазочных свойств АСП.

Авторы выражают благодарность Н. И. Бекасовой, Л. Г. Комаровой, Я. С. Выгодскому, С. В. Виноградовой за предоставление образцов полиамидов.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
2. И. В. Крагельский, А. В. Чичинадзе, Заводск. лаб., 5, 607, 1954.
3. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 85.
4. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
5. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 2550, 1968.
6. F. L. Ehler, K. R. Fish, W. R. Powell, J. Polymer Sci., A1, 3511, 1970.
7. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975, стр. 107.
8. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Ю. Л. Аветисян, И. А. Грибова, Высокомолек. соед., А20, 772, 1978.
9. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.

ON THE BEHAVIOR OF FILLED SYSTEMS BASED ON AROMATIC POLYAMIDES DURING FRICTION PROCESS AT ELEVATED TEMPERATURES

Korshak V. V., Gribova I. A., Pavlova S.-S. A., Nekrasov Yu. S.,
Avetisyan Yu. L., Gribovova P. N., Serov I. K.

Summary

Destructive transformations proceeding in filled systems based on aromatic polyamide of terephthalic acid and anilinefluorine at elevated temperatures during a friction process have been studied using the mass-spectral analysis. It was found that during friction the polyamidic binder suffers essential destructive-structurating transformations under actions of temperature, oxygen and a mechanical field. It was shown that the addition of small quantities of polyamidocarborane (on the basis of 1,7-m-carboranedicarbonic acid and benzidine) into filled systems brings to the considerable decrease of destructive transformation rate in polyamidic binder that improves the lubricating properties of the filled systems.