

УДК 541.64:655.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННО-АКТИВИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Миронов В. С., Климович А. Ф.

Изучены структурные и физико-химические изменения в дисперсных механоактивированных полимерах – полипропилене, фторопласте, поливинилбутирале методами термогравиметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и другими. Показано, что увеличение активности полимеров в трибохимических процессах обусловлено процессами механодеструкции, аморфизации и электретизации.

Исследования физико-химических явлений, происходящих при фрикционном взаимодействии полимеров и металлов, позволяют получить необходимую информацию для разработки и создания материалов с заданными фрикционными характеристиками, корректируемыми в процессе трения [1].

Процессы фрикционного взаимодействия, реализуемые при динамическом контактировании дисперсных и блочных полимеров с металлами, имеют единую физическую природу. Доказательством этому служат многочисленные экспериментальные факты, имеющие место как для дисперсных, так и для блочных полимеров: структурные превращения полимеров, электризация при трении, возникновение электретного эффекта, инверсия тока электризации, тепловые эффекты и т. д. [1–6]. Приведенные аналогии предопределяют применение результатов, полученных при исследовании дисперсных полимеров, для объяснения явлений, происходящих при трении блочных образцов, а также использование дисперсных полимеров для моделирования процессов фрикционного взаимодействия блочных образцов. При этом необходимо учитывать, что в случае дисперсных полимеров отсутствует ориентирующее влияние процесса трения, формирующего структуру поверхностного слоя, а площадь фрикционно-активируемой поверхности полимера при одинаковой массе на несколько порядков больше площади контакта при трении блочных образцов.

Проведенные ранее исследования дисперсных полимеров систем показали [2–4], что многократные процессы создания и разрушения контактов на межфазной границе полимер – металл вызывают значительные термические и механические напряжения, приводящие к физико-химическим и структурным превращениям полимеров. Одним из наиболее удобных, информативных и современных методов изучения фазовых переходов и структурных превращений, физико-химических процессов окисления и деструкции полимеров является термографический метод [7]. Цель настоящей работы – изучение термографическим методом структурных и физико-химических изменений в дисперсных полимерах, динамически контактировавших с металлом.

Использовали порошкообразные полипропилен ПП-4 (МРТУ 6-05-1105-67) и фторопласт-3М (МРТУ 6-05-905-71), являющиеся высококристаллическими полимерами, обладающими различной жесткостью макромолекул, а также аморфный полимер поливинилбутираль (ПВБ) (ГОСТ 9439-73). Дисперсность ПП не превышала 400 мкм, а фторопласти и ПВБ – 250 мкм. Динамическое контактирование системы дисперсный полимер – металл (латунь) осуществляли в циркуляционной установке по методике [3].

Термограммы регистрировали на дериватографе ОД-102 в атмосфере воздуха в диапазоне 293–773 К при скорости нагревания 5 град/мин; чувствительность галь-

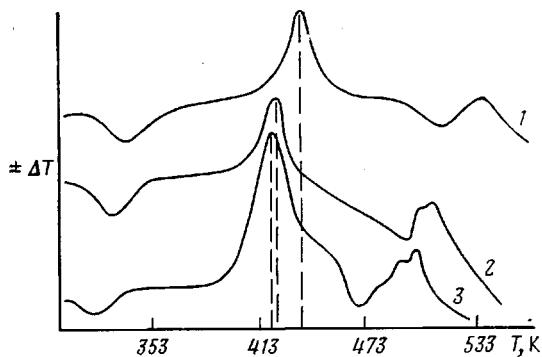


Рис. 1

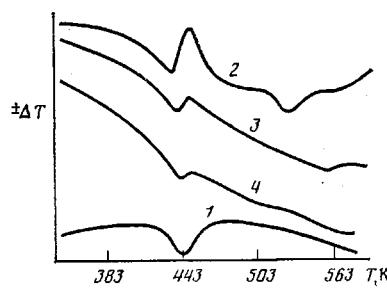


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы исходного (1) и механоактивированного в течение 28,8 (2) и 115,2 кс (3) дисперсного ПВБ

Рис. 2. Термограммы исходного (1) и механоактивированного в течение 90 (2), 28,8 (3) и 19,8 кс (4) дисперсного фторопласта-3М

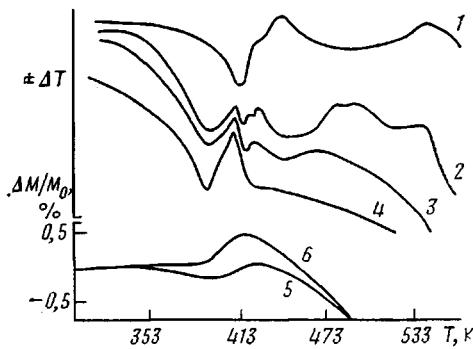


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы исходного (1) и механоактивированного в течение 9 (2), 18 (3) и 72 кс (4) дисперсного ПП, а также термогравиметрические кривые исходного (5) и механоактивированного в течение 72 кс (6) дисперсного ПП

ванометра, используемого для ДТА, 1 : 2. Навески вещества 0,15–0,35 г были одинаковыми для одного вида полимера. Структурные превращения полимерных частиц изучали также методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ таблетированных порошков производили на установке ДРОН-1 при скорости развертки гониометра 2 град/мин и скорости движения ленты самописца 720 мм/ч на излучении Cu_{α} ($\lambda_{\text{Cu}_{\alpha}} = 1,542 \text{ \AA}$). ИК-спектры пленок, сформированных из исходных и активированных порошков, регистрировали при помощи двухлучевого спектрофотометра UR-20. Обработку и идентификацию рентгенограмм и ИК-спектров осуществляли согласно методикам [8, 9].

Процесс динамического контактирования полимерных частиц с коллектором циркуляционной установки по своему характеру является комплексным, включая удар и трение скольжения или трение качения с проскальзыванием. При скорости движения порядка 10 м/с полимерная частица 7–8 раз в течение 1 с может войти в контакт с коллектором. При этом значительная часть энергии удара и фрикционного взаимодействия выделяется в виде тепла, которое аккумулируется коллектором, трубами и массой частиц, а частично рассеивается в окружающее пространство. Проведенные ранее эксперименты [2, 3] показали, что вследствие высоких локальных температур микроконтакта, полимерные частицы уже в начальный период циркуляции частично или полностью переходят в пластическое состояние. Выходя из зоны контактирования, частицы до следующего контакта ~0,1 с движутся в потоке воздуха. При этом часть запасенного ими тепла рассеивается в пространство, приводя к частичной кристаллизации частиц в объеме материала. Таким образом, в процессе циркуляции частицы полимера периодически испытывают тепловые удары и фазовые переходы плавление – кристаллизация, т. е. подвергаются интенсивной механоактивационной обработке.

На рис. 1–3 представлены термографические кривые исходных и фрикционно-активированных порошкообразных ПВБ, ПП и фторопласта. Термограмма нагревания исходного аморфного ПВБ (рис. 1, кривая 1) характеризуется наличием двух эндотермических пиков с максимумами при 339 и 517 К и двух экзотермических пиков с максимумами при 439 и 538 К.

Эндотермический пик в области 339 К, по-видимому, связан с процессом десорбции воды, а экзотермические пики – с окислением полимера кислородом воздуха и термоокислительной деструкцией. На термограммах механизированного ПВБ (рис. 1, кривые 2, 3) пики, соответствующие процессам десорбции влаги и термоокисления, проявляются при более низких температурах, т. е. сдвинуты влево. При этом площадь экзотермических пиков при 423 и 503 К на термограмме механизированного ПВБ значительно больше площади аналогичных пиков при 439 и 538 К на термограмме исходного ПВБ. Это указывает на более высокую активность первого в реакции окисления кислородом воздуха. С увеличением длительности фрикционной активации (рис. 1, кривые 2, 3) наблюдается смещение эндотермического пика с максимумом при 338 К в сторону более низких температур, обусловленное, по-видимому, снижением энергии активации процесса десорбции воды из полимера.

По данным ИК-спектроскопии в результате динамического контактирования дисперсного ПВБ с металлом в полимере повышается концентрация кислородсодержащих групп С – OH и образуются циклические структуры, о чем свидетельствует увеличение интенсивности поглощения в области частот 950–1200 и 1240–1250 см⁻¹ [10]. Более высокая активность механизированного ПВБ в реакциях термоокисления подтверждается также и уменьшением величины энергии активации процесса термоокисления, определенной по методу Пилояна [11]. Для исходного ПВБ расчетное значение энергии активации составляет 24,2 кДж/моль, а для ПВБ, механизированного в течение 28,8 кс, – 17,0 кДж/моль.

Анализ термограмм исходного и механизированного химически инертного фторопласта-3М (рис. 2) показывает, что в результате динамического контактирования с металлом происходит трансформация структуры полимера, сопровождающаяся частичной аморфизацией, и резко возрастает активность полимера в реакциях термоокисления кислородом воздуха. Об этом свидетельствует уменьшение площади эндотермического пика при 446 К, его смещение в область 435 К и появление экзотермического пика при 453 К, площадь которого возрастает с увеличением длительности механоактивации.

Термограмма нагревания исходного дисперсного ПП (рис. 3) содержит пик при 418 К, соответствующий плавлению кристаллической фазы, и два экзотермических пика при 443 и 538 К, которые можно отнести к процессу окисления изотактического ПП [7]. Для механизированного в течение 9 кс порошка ПП (рис. 3, кривая 2) термограмма содержит два эндотермических пика при 398 и 418 К и три экзотермических при 413, 430 и 483–497 К, по своему виду аналогичных термограмме термоокисления атактического ПП [7]. На термограмме активированного в течение 18 кс порошка ПП (рис. 3, кривая 3) максимумы пиков при 430 и 483–497 К (кривая 2) сдвинуты в сторону более низких температур, их интенсивность значительно меньше. С увеличением длительности механоактивации до 72 кс термограмма видоизменяется: эндотермический пик при 418 К и экзотермический при 430 К полностью вырождаются, значительно увеличивается интенсивность экзотермического пика при 413 К (рис. 3, кривая 4). Очевидно, смещение эндотермического пика плавления с 418 до 393 К свидетельствует о появлении в объеме полимера низкомолекулярных продуктов механодеструкции, а размытость пика и уменьшение его площади – об уменьшении содержания кристаллической фазы. Наличие на термограмме резкого экзотермического эффекта, по-видимому, обусловлено высокой активностью механизированного ПП в реакциях термоокисления. На это указывают и данные термогравиметрического анализа (рис. 3, кривые 5, 6). Для механизированного ПП в области максимума экзотермического пика – 413 К характерно увеличение массы образца, вызванное реакцией окисления, и незначительное для исходного образца.

Для получения дополнительной информации о природе экзотермических пиков на термограммах механизированных полимеров была исследована кинетика изменения массы образцов дисперсного ПП при

температурае, соответствующей максимуму рассматриваемого экзотермического пика, т. е. при 413 К. Из представленных в табл. 1 результатов следует, что экзотермический пик на термограмме механоактивированного ПП обусловлен процессами окисления кислородом воздуха и десорбции низкомолекулярных продуктов, образовавшихся в процессе механодеструкции. Об этом свидетельствуют большие значения отношений величины потери в весе механоактивированного ПП к величине потери в весе исходного ПП в начальный период времени ($m_2/m_1 = 15$ при $t = 1,8$ кс). Наблюдаемое при увеличении времени экспозиции уменьшение отношения m_2/m_1 указывает на процессы механодеструкции и десорбции низкомолекулярных продуктов, а также на последовательное увеличение вклада термодеструкции.

Результаты термографического анализа полностью подтверждаются данными ИК-спектроскопии. На рис. 4 приведены ИК-спектры пленок одинаковой толщины, сформированных из исходных и механоактивированных порошков горячим прессованием при 473 К. В ИК-спектре механоактивированного ПП (рис. 4, кривая 2) возрастание интенсивности полос поглощения 1170, 1110, 975, 845 и 810 см⁻¹ свидетельствует об увеличении концентрации СН₃-групп [9]. Кроме того, наблюдаемый рост интенсивности поглощения в области 1640–1680 см⁻¹ указывает на повышение содержания карбоксильных групп С=O, сопряженных с алифатическими связями С=С [10]. Увеличение поглощения в области 1550–1560 см⁻¹ может, по-видимому, свидетельствовать об образовании в механоактивированном ПП металлсодержащих соединений типа солей жирных кислот [10, 12], а также о фазовых превращениях в процессе термодеструкции.

По данным рентгеноструктурного анализа степень кристалличности исследованных полимеров уменьшается на 5–10%. При этом для механоактивированного ПП (рис. 5, кривая 2) максимумы дифракционных полос на рентгенодифрактограмме на 12–15' смещены в сторону больших углов отражения, что, как показывает расчет (табл. 2), свидетель-

Таблица 1
Кинетика потери в весе $m = \Delta M/M_0$ (%) ПП при экспозиции
в атмосфере воздуха при 413 К

Время, кс	m_1 *	m_2 **	m_2/m_1	Время, кс	m_1 *	m_2 **	m_2/m_1
1,8	0,08	1,2	15,0	14,4	1,10	2,8	2,5
3,6	0,10	1,3	13,0	21,6	1,80	3,4	1,9
7,2	0,40	1,7	4,2	93,6	12,1	12,1	1,0
10,8	0,70	2,1	3,0				

* Исходный образец.

** Механоактивированный в течение 72 кс образец.

Таблица 2
Результаты обработки рентгенодифрактограмм таблетированных
порошков ПП

Образец	Плоскости отражения hkl	Угол отражения, θ	Интенсивность линий в 100 бал. шкале	Измеренная ширина линии B , мм	Размер кристаллита L , Å	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , Å
Исходный	(110)	7°00'	20,0	13	77,72	6,324
	(040)	8°24'	15,7	10	105,24	5,277
	(130)	9°18'	9,0	12	85,49	4,771
	(111)	10°39'	12,8	19	52,29	4,170
Механоактивированный в течение 72 кс	(110)	7°15'	15,0	12	85,05	6,109
	(040)	8°39'	12,0	11	94,17	5,126
	(130)	9°30'	10,6	20	49,36	4,673
	(111)	10°51'	7,5	11	94,78	4,114

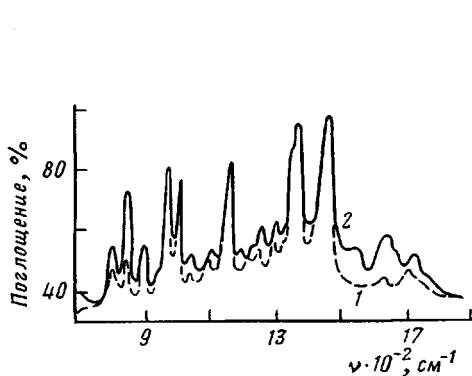


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры пленок ($\delta=100$ мкм), изготовленных из исходного (1) и механоактивированного в течение 72 кс (2) дисперсного ПП

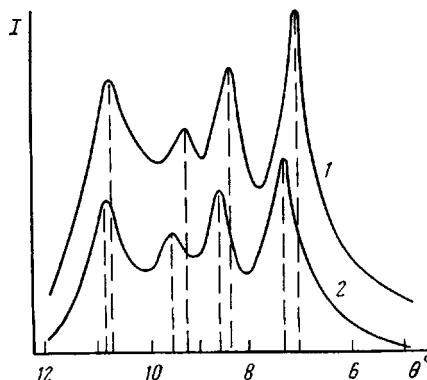


Рис. 5

Рис. 5. Рентгенодифрактограммы исходного (1) и механоактивированного в течение 72 кс (2) дисперсного ПП

ствует о деформации кристаллитов и уменьшении межплоскостных расстояний кристаллической решетки на 0,1–0,2 Å.

В процессе фрикционной активации изменяются и электрофизические характеристики полимеров; в частности, диэлектрическая проницаемость механоактивированных ПП и ПВБ на 10–20% выше, чем исходных ($\epsilon_a=2,25$; $\epsilon_a=2,46$ для ПП; $\epsilon_a=3,40$ и $\epsilon_a=4,0$ для ПВБ).

Можно предположить, что высокая активность фрикционно-активированных полимеров в реакции термоокисления кислородом воздуха связана с механоактивацией полимера и аморфизацией его структуры, в результате чего резко ускоряется диффузия кислорода к активным центрам макромолекул полимера. Кроме того, поскольку в результате динамического контактирования с металлом дисперсные полимеры приобретают электретное состояние [2], а адсорбция веществ происходит преимущественно на электрически активных центрах поверхности твердых тел, возникновение электретного состояния, сопровождающееся резким увеличением электрической активности полимера, приводит к интенсивной адсорбции кислорода воздуха и атмосферной влаги и в результате к увеличению активности полимера в трибохимических процессах. Более высокая активность механоактивированных дисперсных полимеров в реакциях термоокисления может быть также связана и с катализическим действием металлоконтактирующих органических соединений в случае их образования [12]. Представленные результаты хорошо коррелируют с данными других работ (например, [1]), полученными с помощью более трудоемких методик, основанных на длительном накоплении продуктов износа.

Таким образом, в результате исследований показано, что физико-химические изменения фрикционно-активированных полимеров однозначно идентифицируются термографическим методом. Подтверждена применимость дисперсной системы для моделирования процессов фрикционного взаимодействия блочных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Свириденок А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск, 1976. С. 431.
2. Климович А. Ф. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24. № 3. С. 238.
3. Белый В. А., Климович А. Ф. // Докл. XII Междунар. конф. по органическим покрытиям. Братислава, 1973. С. 8.
4. Белый В. А., Климович А. Ф., Миронов В. С. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 1. С. 39.
5. Миронов В. С., Климович А. Ф. // Трение и износ. 1981. Т. 2. № 3. С. 552.
6. Климович А. Ф., Миронов В. С. // Трение и износ. 1981. Т. 2. № 4. С. 713.
7. Ки Б. // Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Ки Б. М., 1966. С. 286.

8. Мартынов М. А., Выглеханина К. А. Рентгенография полимеров. М., 1972. С. 96.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 471.
10. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. М., 1963. С. 590.
11. Пилоля Г. О., Рассонская И. С., Новикова О. С. // Материалы Всесоюз. симпоз. по методическим вопросам термического анализа. М., 1968. С. 35.
12. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М. Адгезия полимеров к металлам. Минск, 1971. С. 288.

Институт механики
металлополимерных систем
АН БССР

Поступила в редакцию
12.V.1986

**STUDY OF FRICTION-ACTIVATED DISPERSED POLYMERS
BY THERMOGRAPHY METHOD**

Mironov V. S., Klimovich A. F.

S u m m a r y

The structural and physico-chemical changes in dispersed mechanically activated polymers: PP, fluoroplast, polyvinyl butyral have been studied by thermography, X-ray analysis, IR-spectroscopy and other methods. An increase of activity of polymers in tribochemical processes is shown to be related with mechanical degradation, amorphization and electretization processes.