

УДК 541.64:539.62

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА

Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П.,
Таратута И. К., Чудинов М. Г., Кузнецов Б. Н.,
Некрасов Ю. С., Трохова С. Ш., Анохин В. В.

Проведено исследование химического состава и строения вторичных структур в поверхностном слое для выяснения протекающих процессов при трении в поликапроамиде. Показано, что высокий и нестабильный коэффициент трения поликапроамида определяется характером трибохимических превращений, на протекание которых активно влияет присутствие окислительной среды. В трибохимические превращения поликапроамида на воздухе вносят вклад два параллельно протекающих процесса: трибодеструкция с участием амидной связи и трибоокислительные процессы по α -углеродному атому, приводящие к образованию разветвленной частично спицкой структуры.

Трение полимерных материалов тесно связано с особенностями строения макромолекулы: наличием реакционноспособных групп, дефектностью цепи. В последнее время в ряде работ [1, 2] исследователи стремятся изучить процесс трения полимеров и полимерных материалов на молекулярном уровне и пытаются объяснить закономерности трения с точки зрения изменения химического строения полимера в поверхностном слое.

При изучении фрикционных свойств алифатических полiamидов отмечается высокий и неустойчивый коэффициент трения данных полимеров. Обычно это объясняется [3] наличием в звене макромолекулы полярных амидных групп и водородных связей, что резко увеличивает энергию молекулярной когезии и тем самым обусловливает повышение молекулярного взаимодействия между соударивающимися поверхностями при трении, возрастающее при повышении температуры вследствие разрушения межцепочных водородных связей. Исходя из ранее проведенных работ [1, 2], мы полагали, что трение полiamидов, в частности поликапроамида (ПА-6) определяется влиянием амидных групп на трибохимию поликапроамида. Это потребовало проведения комплексного исследования химического состава и строения вторичных структур в поверхностном слое для выяснения протекающих процессов в поликапроамиде при трении.

Фрикционные свойства исследовали на машине торцевого трения, снабженной камерой для ввода углекислого газа ($p=0,1$ МПа, $v=1$ м/с). Поверхность после длительного трения изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА) на приборе ЭСКАЛАБ-5 и измеряли краевой угол смачивания по известной методике [4]. Для дальнейших исследований использовали поверхностные слои, образующиеся в зоне контакта после трения в течение 6 ч в атмосфере и в среде CO_2 . Анализ продуктов термического разложения поверхностных слоев проводили на масс-спектрометре MS-30 с системой обработки данных ДС-50 на базе ЭВМ «NOVA-2110» с использованием системы прямого ввода пробы при температуре ионного источника 523 К и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Масс-спектры регистрировали в интервале температур от 298 до 573 К через 25 К.

Для поликапроамида характерен (рис. 1) высокий и нестабильный коэффициент трения (0,5–0,6), который при увеличении продолжительности испытаний постепенно возрастает еще более, достигая к шестому часу трения величины 0,65.

Результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии поверхности до

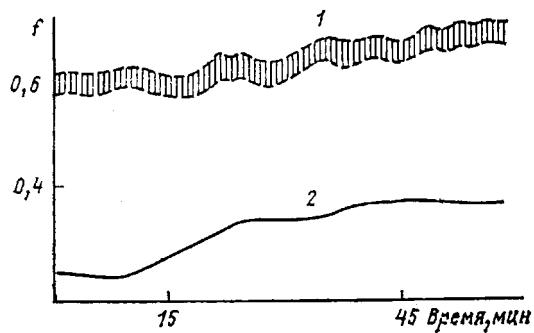


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения f от времени испытания поликарбоамида в атмосфере (1) и в CO_2 (2)

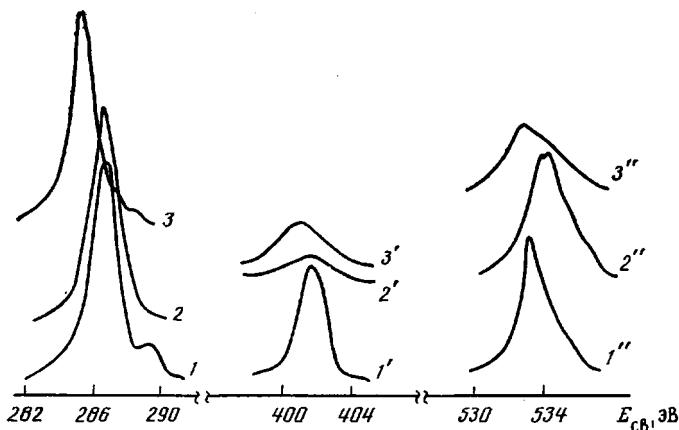


Рис. 2. Спектры 1s-уровней углерода (1–3), азота (1'–3') и кислорода (1''–3'') для поликарбоамида (1, 1', 1'') и его поверхности трения в атмосфере (2, 2', 2'') и в CO_2 (3, 3', 3'')

и после трения показали, что в спектрах исходных образцов ПА-6 наблюдаются линии фотоэлектронов элементов, входящих в состав поликарбоамида: углерода, азота, кислорода (рис. 2). Углерод на спектре исходного образца дает две различимые линии, соответствующие различным валентным состояниям элемента: $E_{\text{cb}}=286,8$ и $289,8$ эВ. Первый из зарегистрированных пиков, более интенсивный, характерен для углерода, связанного с атомом водорода, т. е. относится к алифатической части звена макромолекулы [5, 6]. Второй пик, сдвинутый в высокозенергетическую область, соответствует углероду, связанному с более электроотрицательным элементом — кислородом. С учетом значения отношения интенсивностей

этих пиков $\left(\frac{C_{E_{\text{cb}}=289,8}}{C_{E_{\text{cb}}=286,8}} = 0,15 \right)$ вторую линию обычно приписывают

[5] карбонильному углероду. Небольшое увеличение интенсивности линии алифатической части относится, вероятно, к примесям на поверхности образца, содержащим углерод.

На спектрах поверхности поликарбоамида после трения максимум линии углерода (рис. 2, кривая 2), соответствующий, как предположили, его состоянию в карбонильной группе, $-\text{C}=\text{O}$ исчезает, тогда как интенсивность линии, соответствующей углероду алифатической части, остается без изменения.

На 1s-электронных спектрах азота и кислорода (рис. 2) также заметно уменьшение интенсивности максимумов на образцах после трения. Некоторое расширение линии азота и небольшой хим. сдвиг линии кислорода ($E=-0,82$ эВ рассчитано по отношению к основной $\text{C}_{\text{алиф}}$ линии) могут свидетельствовать об изменении валентного состояния этих элементов в полимере на рабочей поверхности образца.

Таблица 1

Результаты испытаний поверхности ПА-6 методом ЭСХА

| Элемент | $E_{\text{св}}$ (эВ)/I (%) для ПА-6 | | |
|---|-------------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | исходный | после трения в атмосфере | после трения в CO_2 |
| C ($-\text{CH}_2-$) | 286,8/69,6 | 286,9/82,9 | 285,1/85,17 |
| C $\begin{array}{c} \text{---} \\ \end{array}$ ($-\text{C=O}$) | 289,8/13 | 289,9/5,5 | 288,1/8,5 |
| O | 533,5/10,8 | 534,4/10 | 533/4,5 |
| N | 401,7/6,6 | 401,7/1,6 | 399,5/2,03 |

Примечание. $E_{\text{св}}$ — энергия связи, I — интенсивность пика.

В табл. 1 приведены данные о процентном содержании каждого элемента, рассчитанные по площади линий в спектре по отношению к основной линии ($\text{C}_{\text{алф}}$). Количество углерода, соответствующего его состоянию в амидной группе, и количество азота на поверхности после трения уменьшается.

Полученные результаты указывают на то, что в процессе трения изменяется химический состав поверхности ПА-6. Показано, что происходящие трибохимические процессы в тонком поверхностном слое ($\sim 20 \text{ \AA}$) приводят, в основном, к резкому снижению содержания амидных групп.

Обращает на себя внимание то, что интенсивность линии в спектре кислорода (рис. 2, кривая 2") и его процентное содержание уменьшаются незначительно. В то же время наблюдается хим. сдвиг за счет уменьшения заряда этого элемента, т. е. в процессе трения происходит обогащение поверхности кислородом с большей энергией связи $1s$ электронов. Такое уменьшение заряда кислорода характерно для перекисных соединений, что может быть связано с образованием в процессе трения перекис-

ных (гидроперекисных) групп у α -углеродного атома: $-\text{NH}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{H}-$,

как это происходит в случае термоокислительной деструкции [4].

Наблюдаемый нами активный вклад трибоокислительных процессов при трении ПА-6 обусловил интерес к изучению трения в инертной среде. Образцы полимера испытывали на специально разработанной установке вертикального типа ЛТ-1, в которой узел трения помещали в изолированную от атмосферы камеру с непрерывным пропусканием сухого углекислого газа. Сравнительные испытания (рис. 1) показали, что коэффициент трения у полиамида в среде CO_2 снижается и становится более стабильным.

Исследование поверхности полимера после трения в среде CO_2 методом ЭСХА (табл. 1, рис. 2) показало, что количество карбонильного углерода и азота амидной связи (по процентному содержанию и интенсивности линии) также уменьшается, однако не так значительно, как в случае трения на воздухе. В то же время интенсивность линии кислорода и его процентное содержание в отличие от трения на воздухе снижается вдвое. Таким образом, при трении поликарбоната в отсутствие окислительной среды трибохимические процессы определяются в основном превращениями по амидной связи.

Об образовании «вторичных» химических структур на поверхности трения свидетельствует также изменение свободной поверхностной энергии полимера (табл. 2), расчет которой [4] производился по изменению краевого угла смачивания ПА-6 исходного образца и образца после трения на воздухе и в точке CO_2 . Увеличение поверхностной энергии полимера после трения на воздухе, и особенно его полярной составляющей Y_s^h , обусловленной образованием водородных связей с поверхностью, может сви-

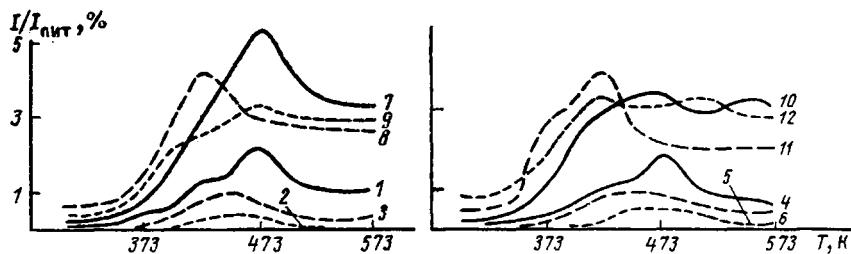


Рис. 3

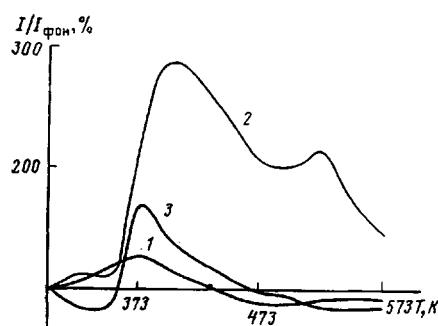


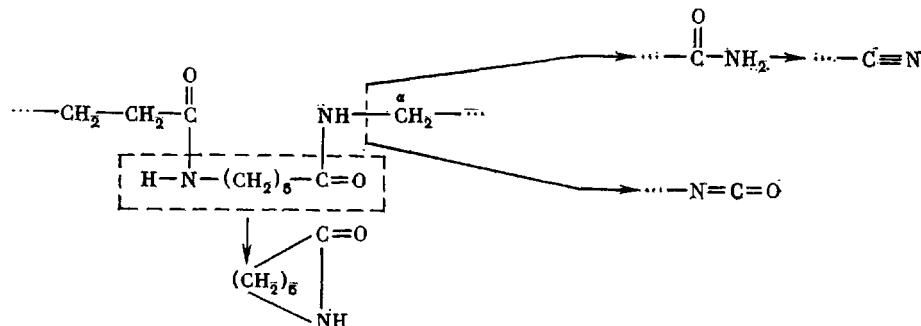
Рис. 4

действовать о том, что в процессе трения увеличивается количество полярных группировок. Напротив, после трения полимера в токе CO_2 наблюдается снижение поверхностной энергии, причем за счет составляющей Υ_s^h .

Для установления состава вторичных структур, образовавшихся в результате трибохимических превращений, проведено масс-спектрометрическое исследование поверхностных слоев поликарбамида после испытаний в течение 6 ч в атмосфере и в среде CO_2 . С этой целью изучена температурная зависимость выделения летучих продуктов, возникающих при нагревании от 298 до 573 К у образцов исходного полимера и тонких поверхностных слоев материала после трения. Анализ масс-спектров показал, что температура максимального выхода продуктов деструкции поверхностных слоев после трения сдвинута по отношению к исходному полимеру на $\sim 50^\circ$ в сторону низких температур (рис. 3).

Наличие в масс-спектрах [7] характерных для поликарбамида ионов с m/z 113 связано, вероятно, как с процессом деполимеризации [8–11],

так и с процессом гомолитического распада связи $-\text{NH}-\overset{\alpha}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\dots$ [9, 10] при термодеструкции



Фрагментация молекулярного иона капролактама приводит [8, 10] к появлению в масс-спектрах набора ионов с m/z 85, 84, 55, 42, 41, структурные формулы которых приведены в табл. 3.

Рис. 3. Характер образования продуктов, m/z 113 (1–3), 85 (4–6), 55 (7–9), 41 (10–12) при масс-спектрометрическом исследовании поликарбамида (1, 4, 7, 10), поверхностных слоев полимера после трения в атмосфере (2, 5, 8, 11) и в CO_2 (3, 6, 9, 12)

Рис. 4. Выделение продукта m/z 18 (H_2O) при масс-спектрометрическом исследовании поликарбамида (1), поверхностных слоев полимера после трения в атмосфере (2) и в CO_2 (3)

Таблица 2

Изменение свободной поверхностной энергии Υ_s после трения поликарбоната

| Образец ПА-6 | $\Upsilon_s \cdot 10^3$ | $\Upsilon_s^d \cdot 10^3$ | $\Upsilon_s^h \cdot 10^3$ |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Дж/м ² | | |
| Исходный | 49,48 | 38,16 | 11,31 |
| После 6 ч трения в атмосфере | 57,78 | 36,19 | 21,59 |
| После 6 ч трения в CO ₂ | 48,28 | 39,21 | 9,07 |

Примечание. Υ_s^d — дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии, Υ_s^h — составляющая, обусловленная образованием полярных связей (полярная).

Таблица 3

Значения m/z и соответствующие им фрагменты распада ПА-6

| m/z | Структурные формулы продуктов распада |
|-------|---|
| 113 | $(C_2H_5)_2$; CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —N=C=O \ / \ / NH C=O C≡N |
| 85 | CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —N=C=O |
| 84 | CH ₂ =CH—CH ₂ —CH ₂ —C(=O)H; —CH ₂ —CH ₂ —CH—N=C=O |
| 69 | CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —C≡N |
| 56 | —(—CH ₂ —) ₄ — → CH ₂ =CH—CH ₂ —CH ₃ |
| 55 | CH ₃ —CH ₂ —C≡N |
| 43 | HN=C=O |
| 42 | —N=C=O |
| 41 | CH ₃ —C≡N |
| 30 | CH ₃ —CH ₃ |

Если проследить за ходом кривой выделения характерной массы m/z 113 из образца поверхностного слоя (рис. 3, кривая 2), полученного после трения поликарбоната на воздухе, то заметно снижение количества этого иона почти в 20 раз по сравнению с исходным образцом (кривая 1), что свидетельствует об образовании вторичной структуры с пониженным содержанием амидных групп. Это согласуется с результатами ИК-спектроскопии, которые показали, что в процессе трения поликарбоната полосы поглощения 3326–3295 см⁻¹, 1545–1530 см⁻¹, соответствующие амидным связям исчезают.

Интенсивность выделения продуктов фрагментации (m/z 85, 55) также ниже по сравнению с исходным образцом (рис. 3, кривые 4, 5, 7, 8). Обращает на себя внимание, что в условиях максимального распада выделение фрагмента m/z 85 снижается в 3 раза, а фрагмента m/z 55 в 1,5 раза. Характер образования одного из более низкомолекулярных продуктов (кривые 10, 11) m/z 41 —CH₃—C≡N почти идентичен характеру образования этого фрагмента при анализе исходного ПА-6. Это указывает на то, что поверхностный слой полимера в результате трения претерпевает значительные изменения. Вторичная структура содержит небольшое количество полимера в его исходном виде, и в то же время обогащена низкомолекулярными продуктами трибохимических превращений.

Промежуточное положение занимает выделение характерной массы m/z 113 (кривая 2) и продуктов фрагментации (кривые 6, 9, 12) при анализе пробы поверхностного слоя после трения поликарбоната в угле-

кислом газе, что может свидетельствовать о снижении интенсивности трибохимической деструкции в этих условиях, вероятно, в результате изменения механизма трибораспада.

При исследовании поверхностного слоя поликарбамида после трения на воздухе в масс-спектрах обнаружено (рис. 4) значительное возрастание количества воды (m/z 18) при более высокой температуре (373–398 К) по сравнению с исходным полимером. Это, возможно, связано с распадом гидроперекисных соединений, которые, как известно, разлагаются с образованием воды при температуре от 373 К и выше [12]. У образца после трения в CO_2 интенсивность выделения воды значительно ниже, а характер тот же, что и в исходном образце.

Учитывая сказанное, естественно ожидать образования разветвленной и частично спицой структуры полимера на поверхности образца после трения на воздухе. Действительно, как показал золь-гель-анализ, после трения в этих условиях «вторичная» структура поликарбамида содержит значительное количество нерастворимой части (21,2% гель-фракции) по сравнению с исходным образцом (гель-фракции не содержится). При трении в среде CO_2 деструктивно-структурizingий процесс протекает менее интенсивно (7,6% гель-фракции).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что в трибохимические превращения ПА-6 на воздухе вносят вклад два параллельно протекающих процессов: трибодеструкция с участием амидной связи и трибоокислительные процессы по α -углеродному атому, приводящие к образованию разветвленной и частично спицой структуры. Высокий и нестабильный коэффициент трения ПА-6 определяется характером трибохимических превращений, на протекание которых активно влияет присутствие окислительной среды. В отсутствие окислительной среды более стабильное трение поликарбамида определяется преобладанием деструктивных процессов по α -углеродному атому без образования реакционноспособных перекисных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Павлова С.-С. А., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 654.
2. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 313.
3. Трение и износ материалов на основе полимеров / Под ред. Белого В. А., Свириденка А. И., Петраковца М. И., Савкина В. Г. Минск, 1976. С. 199.
4. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 105.
5. Зигбан М. Электронная спектроскопия для химического анализа. М., 1976. С. 392, 418.
6. Повстугар В. И., Тюрин С. А., Кодолов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 3.
7. Düssel H.-J., Rosen H., Hummel D. O. // Makromolek. Chem. 1976. В. 177, № 8. S. 2343.
8. Левантовская И. И., Коварская Б. М. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10.
9. Фиттес Е. Химические реакции полимеров. Т. 2. М., 1972. С. 62.
10. Goel Ravinda N. // Man-Made Text. India. 1981. V. 24. № 7. P. 371.
11. Коварская Б. М., Левантовская И. И., Блюмфельд Б. М. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М., 1977. С. 12.
12. Хавкинс Дж. Э. Органические перекиси, их получение и реакции. М.-Л., 1964.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейanova
АН СССР

Поступила в редакцию
10.IV.1986

TRIBOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYCAPROAMIDE

Korshak V. V., Gribova I. A., Krasnov A. P., Taratuta I. K.,
Chudinov M. G., Kuznetsov B. N., Nekrasov Yu. S.,
Trokhova S. Sh., Anokhin V. V.

S u m m a r y

Chemical composition and structure of secondary structures in the surface layer of polycaproamide have been studied to elucidate the friction-induced processes. The high and unstable friction coefficient of polycaproamide is shown to be related with the character of tribochemical transformations being affected by the presence of the oxidative medium. Two concurrent processes contribute into tribochemical transformations of polycaproamide in air: tribodegradation with participation of the amide bond and tribooxidation through the α -carbon atom resulting in formation of branched partially crosslinked structure.