

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 4

УДК 541(127+64):542.954

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ

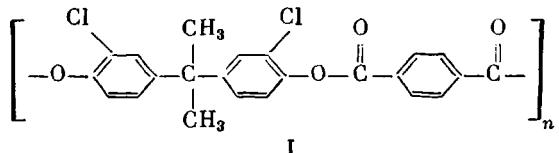
[Коршак В. В., Васнев В. А., Грибова И. А.,

Кузнецов А. И., Виноградова С. В., Игнатов В. Н.,
Гуреева Г. И., Лаврухин Б. Д., Лепендина О. Л.

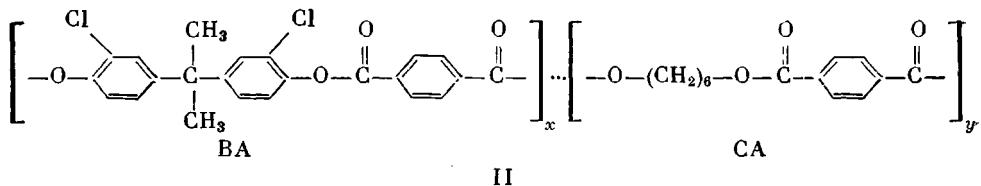
Проведено исследование влияния антифрикционного наполнителя на кинетику акцепторно-катализитической полиэтерификации, структуру и свойства полиэфиров и наполненных полимерных систем на их основе. Обнаружено различное влияние наполнителя на активность ароматических и алифатических гидроксилсодержащих соединений, что отражается на микроструктуре сополиэфиров. Установлено, что введение наполнителя увеличивает молекулярно-вязкостные характеристики политефталата дихлордиана. Изучены антифрикционные свойства наполненных полимерных систем в зависимости от способа введения наполнителя. Показано, что введение графита на стадии синтеза полимера приводит к более низкому, чем в случае механического смешения, и стабильному коэффициенту трения наполненных систем.

В настоящее время все более широкое применение находят наполненные полимерные материалы. Помимо традиционных длительных и энергоемких механических методов смешения компонентов большой интерес представляет получение наполненных композиций непосредственно в процессе синтеза полимера в присутствии наполнителя [1]. Если закономерности процесса полимеризационного наполнения изучены достаточно хорошо [2, 3], то данные о получении наполненных поликонденсационных полимеров в литературе практически отсутствуют [4]. В связи с этим целесообразно изучить закономерности поликонденсации, проводимой в присутствии антифрикционных наполнителей, исследовать микроструктуру образующихся сополимеров, а также провести сравнительный анализ антифрикционных свойств систем, полученных как в процессе синтеза, так и механическим смешением компонентов.

В качестве полимерных объектов исследования выбраны ранее хорошо изученные политефталат дихлордиана



и сополитефталат дихлордиана и гексаметиленгликоля [5]



Исходные вещества и растворители очищали согласно известным методикам [6]. Содержание воды в бензole, определенное методом кулонометрического титрования в отработанном реагенте Фишера, составляло <0,01 вес.%. В качестве наполнителя использовали промышленный синтетический графит марки С-1 ОСТ (6-68-431-75), $S_{уд}=12 \cdot 10^3$ м²/кг, и природный графит «Тайгинский», $S_{уд}=9,5 \cdot 10^3$ м²/кг. Содержание воды в наполнителе составляло <0,01 вес.%.

Графит в количестве 30 и 80 вес.% от расчетной массы наполненной полимерной системы загружали непосредственно в реакционный сосуд. Затем вводили раствор мономеров в бензоле ($c=0,2$ моль/дм³). После добавления триэтиламина (ТЭА) при барботировании аргона реакционную смесь интенсивно перемешивали 1,5 ч при 303 К. По окончании реакции массу переносили в чашку Петри для испарения растворителя, отмывали полимер этанолом от солянокислого ТЭА и высушивали под вакуумом до постоянного веса.

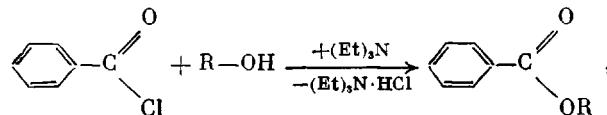
ММ полимеров определяли методом светорассеяния, предварительно отделяя наполнитель фильтрованием и последующим центрифугированием 0,5%-ного раствора композиций в хлороформе.

Синтез сополимеров осуществляли методом акцепторно-катализитической сополимерификации в бензоле при 303 К, добавляя в течение 15 мин к раствору сомономеров (дихлоридан и гексаметиленгликоль) и ТЭА раствор интермономера (дихлорангидрид терефталевой кислоты).

Кинетические исследования модельной реакции проводили при эквимольном содержании реагентов и ТЭА согласно описанной методике [7]. Реакцию в отобранной пробе прерывали добавлением пятикратного мольного избытка диэтиламина. Степень завершенности реакции в отобранной пробе после отделения наполнителя определяли по величине оптической плотности сложноэфирных и амидных групп. В указанных условиях исследуемая реакция подчинялась закономерностям реакций третьего порядка. Погрешность определения наблюдаемой константы скорости k_n составляла 4–6%.

Коэффициент микрогетерогенности K_m и величину блоков n сополимеров, отделяемых от наполнителя центрифугированием их растворов в хлороформе, определяли методом ЯМР 1H -спектроскопии по известной методике [8]. Фрикционные свойства исследовали на машине торцевого трения ($p=0,1$ МПа, $v=1$ м/с). Величину свободной поверхностной энергии определяли по изменению краевого угла смачивания образца по известной методике [9]. Образцы для испытаний получали компрессионным прессованием при 553 К и 60 МПа.

Анализ микроструктуры сополимеров, получаемых в условиях неравновесной поликонденсации в растворе, является эффективным методом оценки активности мономеров и ее изменения в ходе реакции [5]. Проведение сополиконденсации дихлордиана, гексаметиленгликоля и дихлорангидрида терефталевой кислоты как без наполнителя, так и в присутствии наполнителя показало, что введение графита в количестве 30 вес.% практически не влияет на микроструктуру образующихся сополиэфиров. Во всех случаях были получены блок-сополимеры с величиной коэффициента микрогетерогенности 0,2 и с длиной блоков $n=7,3$. Последующие исследования показали, что введение наполнителя до 80 вес.% приводит к уменьшению содержания ароматических гомотриад (ВАВ) в сополимере и соответственно к увеличению параметров K_m до 0,4 (графит «Тайгинский») и 0,5 (графит С-1) и уменьшению длины блоков до $n=3,1$. Это дает основание полагать, что в присутствии наполнителя изменяется реакционная способность функциональных групп мономеров. Поэтому целесообразно провести прямое кинетическое исследование модельной реакции



($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9-$, C_6H_5-) и определить влияние наполнителя на значение наблюдаемой константы скорости.

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, ведение реакции в присутствии 30 вес.% наполнителя, практически не влияет на реакционную способность групп OH как бутилового спирта, так и фенола, что согласуется с результатами исследования микроструктуры сополитефталата дихлордиана и гексаметиленгликоля, полученного при том же содержании наполнителя. Однако увеличение содержания последнего до 80 вес.% приводит к снижению активности фенола почти в 3 раза и некоторому увеличению реакционной способности бутилового спирта (табл. 1) и, как следствие, к нивелированию различия в активности

Таблица 1

Результаты кинетических исследований
акцепторно-катализитической этерификации бензоилхлоридом
бутанола и фенола в присутствии графита С-1, в бензole
при 298 K
(Мольное соотношение $[OH] : [COCl] : [(C_2H_5)_3N] = 1 : 1 : 1$,
 $c_0^{COCl} = 0,35$ моль/дм³)

Содержание наполнителя, вес. %	$k_H \cdot 10^2$, дм ⁶ /моль ² ·с	
	C_4H_9OH	C_6H_5OH
Без наполнителя	1,8	366
30	1,8	360
80	2,5	133

Таблица 2

Молекулярно-вязкостные характеристики политетрафталата
дихлордиана, синтезированного в бензole при 303 K
в присутствии 30 вес. % наполнителя

Тип наполнителя	$[\eta]$ (TXЭ, 298 K)	$M_w \cdot 10^{-3}$
Без наполнителя	0,68	32
Графит «Тайгинский»	0,87	53
Графит С-1	0,91	58

групп OH спирта и фенола, что и вызывает в конечном счете уменьшение содержания ароматических гомотриад (BAB) и увеличение параметра K_m сополимера.

На основании литературных данных о селективности сорбционной способности графита [10] можно предположить, что в реакционной системе в присутствии значительного количества наполнителя происходит преимущественная сорбция ароматического сомономера, что и обусловливает снижение реакционной способности его групп OH. Однако проверка данного предположения требует дальнейших специальных исследований сорбции на графите исходных реагентов из растворов органических растворителей.

С целью выявления влияния способа введения графита (в процессе синтеза или механическим смешением компонентов) на антифрикционные свойства полимерных материалов были синтезированы наполненные политетрафталаты дихлордиана. Как следует из результатов, представленных в табл. 2, проведение поликонденсации в присутствии наполнителя способствует образованию полимеров с более высокими значениями MM. Причина этого может быть связана с адсорбией на графите влаги, всегда присутствующей в растворителе и исходных реагентах даже после их предварительной осушки. Поскольку реакция акцепторно-катализитической полиэтерификации весьма чувствительна к содержанию даже следов влаги, уменьшение воды в системе приводит к увеличению MM полимера.

Результаты фрикционных испытаний наполненных полимерных систем в зависимости от способа введения графита приведены на рис. 1 и 2. Из полученных данных видно, что коэффициент трения, температура в зоне контакта у композиций, полученных синтезом полимера в присутствии графита, значительно ниже. Эти композиции имеют более устойчивый характер трения.

Оценка поверхностей исследуемых образцов методом измерения краевого угла смачивания показала (табл. 3), что материал, полученный из синтеза, имеет более высокую величину дисперсионной составляющей, что может свидетельствовать о формировании в условиях синтеза полимера в присутствии наполнителя более упорядоченной структуры полимера. Содержание полярных групп, в первую очередь хлора, на поверхности

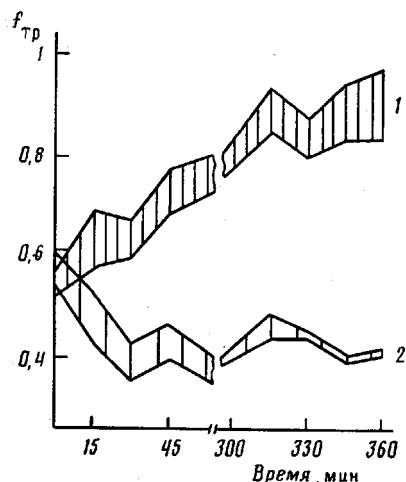


Рис. 1

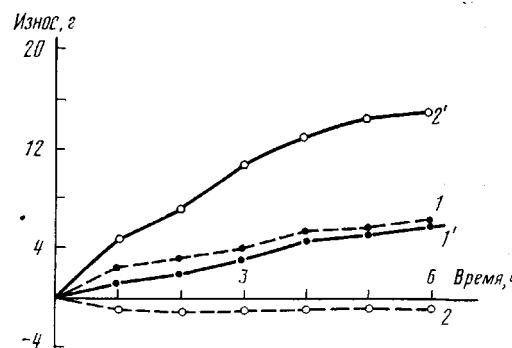


Рис. 2

Рис. 1. Влияние способа введения наполнителя (30 вес.%) на изменение коэффициента трения во времени для материала на основе политефталата дихлордиана и графита «Тайгинский». 1 – механическое смешение компонентов, 2 – получение в синтезе. $T=378$ (1) и 343 К (2)

Рис. 2. Влияние способа введения наполнителя (30 вес.%) на весовой износ стального контролера (1, 2) и антифрикционного материала (1', 2') на основе политефталата дихлордиана и графита «Тайгинский». 1, 1' – механическое смешение компонентов, 2, 2' – получение в синтезе

данного образца меньше, на что указывает более низкое значение полярной составляющей поверхностной энергии. В процессе трения полярная составляющая этого образца практически не изменяется, в то время как у образца, полученного механическим смешением компонентов, наблюдается ее рост. Такой характер изменения полярной составляющей для последнего образца свидетельствует о развитии на его поверхности трения окислительных процессов и увеличении числа полярных групп, что и приводит к нестабильному трению и более высокому значению коэффициента трения и температуры.

В отличие от композиции, полученной в синтезе, в случае механического смешения наблюдается износ стального контролера, обусловленный отсутствием пленки переноса с антифрикционной пластмассы. Одновременно с этим на поверхности стального контролера, по данным рентгено-

Таблица 3

Изменение свободной поверхности энергии γ наполненных композиций на основе политефталата дихлордиана и 30 вес.% графита «Тайгинский» до и после трения в зависимости от способа введения наполнителя

γ , Дж/м ²	Способ введения наполнителя		γ , Дж/м ²	Способ введения наполнителя	
	на стадии синтеза	механическое смешение компонентов		на стадии синтеза	механическое смешение компонентов
До трения					
γ^h	1,9	5,6	γ^h	1,38	6,9
γ^d	46,7	32,6	γ^d	46,0	45,5
γ_s	48,6	38,2	γ_s	47,4	52,4
После трения					

Примечание. γ^h – составляющая, обусловленная образованием полярных связей (полярная составляющая); γ^d – дисперсионная составляющая; γ_s – свободная поверхностная энергия.

спектрального флуоресцентного анализа, появляется хлор. С помощью этого же метода обнаружено присутствие железа, перенесенного с контента на сопрягаемую поверхность полимерного антифрикционного материала, что может быть причиной кажущегося более низкого его износа (рис. 2).

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о различном влиянии наполнителя на активность ароматических и алифатических гидроксилсодержащих соединений в акцепторно-катализитической этерификации и полиэтерификации, что отражается на кинетике процесса, а также микроструктуре сополиэфиров.

Полиэфиры, синтезированные в присутствии наполнителя, обладают более высокими молекулярно-вязкостными характеристиками и улучшенными антифрикционными свойствами по сравнению с композициями, полученными механическим смешением.

ЛИТЕРАТУРА

- Хабенко А. В., Калинчиков В. Е., Маринюк Л. И., Рахманова Т. В., Долматов С. А. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 8. С. 1827.
- Мешков И. Н., Ушакова Т. М., Дубникова И. Л., Казаков Ю. М., Шашкова Е. А., Руднева Н. М., Портная Н. Х., Корниенко Г. Н., Сергеев В. И., Петросян А. И., Махинько А. И., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 649.
- Скрипачев В. И., Кузнаров В. И., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2553.
- Коршак В. В., Грибова И. А., Кронгауз Е. С., Краснов А. П., Беломоина Н. М., Хорошилова Е. Г., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Слонимский Г. Л., Никольский О. Г., Раубах Х., Фальк Б. // Тр. Х Междунар. микросимпоз. «Поликонденсационные процессы-85». София, 1986. С. 256.
- Васнецов В. А., Виноградова С. В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 30.
- Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958. С. 520.
- Васнецов В. А., Игнатов В. Н., Папава К. Р., Кештров М. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 33.
- Слоним И. Я., Васнецов В. А., Булат А. Х., Урман Я. Г., Маркова Г. Д., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2792.
- Ван-Кревелен Д. В. // Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 105.
- Брейтзайт Е. Р. // Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. М., 1967. С. 78.

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

Поступила в редакцию:
30.V.1988

FILLER EFFECT ON KINETICS OF ACCEPTOR-CATALYTIC POLYESTERIFICATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERS AND THEIR COMPOSITIONS

Korshak V. V., Vasnev V. A., Gribova I. A., Kuznetsov A. I.,
Vinogradova S. V., Ignatov V. N., Gureeva G. I.,
Lavrukhin B. D., Lependina O. L.

Summary

Antifrictional filler effect on kinetics of acceptor-catalytic polyesterification, structure and properties of polyesters and filled polymer systems on their basis has been studied. The difference in the filler effect on activity of aromatic and aliphatic hydroxyl-containing compounds was found resulting in different microstructure of copolyesters. Introducing of filler was shown to increase the molecular-viscosity characteristics of dichlorodiane polyterephthalate. The dependence of antifrictional properties of filled polymer systems on the way of introducing of a filler was studied. Introducing of graphite on the stage of the polymer synthesis resulted in the lower and more stable coefficient of friction of filled systems, than in the case of mechanical mixing.