

УДК 541(64+24).536.4

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНА¹

© 1996 г. А. П. Краснов, Б. С. Лиознов, Г. И. Гуреева, И. В. Благодатских,
С.-С. А. Павлова, **В. А. Сергеев**, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 13.03.96 г.

Исследовано молекулярно-массовое распределение полиариленэфиркетона на основе дифторбензофенона и бисфенола А после реологических и трибологических испытаний. Показано, что при реологических испытаниях и литье под давлением при температурах, не превышающих 300°C, ММР полимера остается практически неизменным. При более высоких температурах наблюдается увеличение содержания в полимере высокомолекулярных фракций, что свидетельствует о преобладании процессов сшивания макромолекул над деструкцией. Трибохимические превращения полиариленэфиркетона характеризуются статистическим распадом макромолекул с образованием продуктов износа.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе переработки при изготовлении изделий химическая структура полимера и его молекулярно-массовые и вязкостные характеристики могут претерпевать значительные изменения.

Трибологические воздействия на полимерные изделия также способны вызывать химические превращения, приводящие к изменению структуры и молекулярно-массовых характеристик. При этом известно, что дефекты полимерной цепи, в том числе дефекты, образовавшиеся при переработке полимера в изделия, в ряде случаев служат инициаторами трибохимических реакций [1].

Полиариленэфиркетон (ПАЭК) на основе дифторбензофенона и бисфенола А является представителем класса термопластических полимеров, обладающих рядом ценных свойств: высокой гидролитической, химической и термоокислительной устойчивостью, высокими физико-механическими показателями [2]. В связи с этим актуален вопрос о структурных превращениях данного полимера в ходе переработки и эксплуатации.

Задача настоящей работы – изучение характера изменения ММР полимера в процессе реологических испытаний и при переработке в изделия при различных температурах, установление закономерностей изменений ММР при трибологических испытаниях в зависимости от условий изготовления образцов; установление связи между молекулярно-массовыми, структурными ха-

теристиками монолитных образцов и их реологическими и трибохимическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПАЭК осуществляли поликонденсацией 4,4'-дифторбензофенона с ди-К-фенолятом бисфенола А (фенолят образуется при добавлении в реакционную смесь измельченного поташа) в среде N,N-диметилацетамида по методике [3]. Регулирование молекулярный массы полимера достигалось за счет изменения соотношения мономеров и введения монофункционального мономера – 4-фторбензофенона. Для исследования брали два образца ПАЭК (ПАЭК-1 и ПАЭК-2), синтезированные в одинаковых условиях.

ММР определяли в экструдатах полимеров после реологических испытаний, в образцах изделий, переработанных при разных температурах, а также в выделенных после трения в течение 1 ч поверхностных слоях и продуктах износа.

Анализ проводили методом ГПХ на приборе фирмы "Waters", состоящем из насоса M-600, колонки Ultra styragel Linear, спектрофотометрического детектора M-484 ($\lambda = 260$ нм) и компьютерной системы обработки данных "Maxima". Растворитель хлороформ, скорость подачи 1 мл/мин, температура 30°C. Универсальную калибровочную зависимость Бенуа $lg([\eta]M)$ от V_R строили по ПС-стандартам, пользуясь уравнением Марка–Куна–Хаувинка для ПС [4]

$$[\eta] = 7.16 \times 10^{-5} M^{0.76}$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08350).

Далее, используя уравнение Марка–Куна–Хаувинка для ПАЭК [3]

$$[\eta] = 3.9 \times 10^{-4} M^{0.72},$$

рассчитывали калибровочную зависимость $\lg M$ от V_R для ПАЭК и исправляли в низкомолекулярной области с помощью модельного соединения – 2,2-бис-[4-(*n*-бензоилфенокси)фенил]пропана [5].

Реологические испытания ПАЭК проводили на вискозиметре постоянного расхода с капилляром диаметром 2 мм, длиной 10 и 20 мм при 200, 225, 265, 330 и 350°C. Продолжительность опыта составляла 20 мин. Эффективную вязкость расплава $\eta_{\text{эфф}}$ определяли при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$.

ПАЭК перерабатывали методом литьевого прессования при 260, 330 и 350°C и давлении 100 МПа.

Трибологические свойства исследовали на машине торцевого типа при нагрузке 0.1 МПа и скорости 1 м/с. Образец представлял собой втулку диаметром 22 × 12 мм, сопрягаемое контрголовка – сталь 3Х13.

Методом масс-спектрометрии изучали поверхностные слои и продукты износа ПАЭК после трения в течение 5 ч на приборе MS-80.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в процессе переработки при повышенных температурах и давлениях макромолекулы могут подвергаться таким химическим превращениям, как разрыв цепей или их сшивание, приводящим к образованию разветвленных макромолекул или при глубоком протекании этого процесса к сшитым нерастворимым полимерным сеткам. На практике часто протекают одновременно оба процесса; о преимущественном направлении химических превращений можно судить по изменениям ММР, связывая его с ММР соответствующих линейных полимеров.

Ранее [5] нами были определены характерные черты ММР исследованного полизэфиркетона при синтезе в условиях, использованных в настоящей работе. Было показано, что полимер состоит из линейных макромолекул и циклов, общее ММР является суммой распределений этих двух фракций; полидисперсность \bar{M}_w/\bar{M}_n линейно растет с повышением \bar{M}_w в соответствии с эмпирическим соотношением

$$\begin{aligned} \bar{M}_w/\bar{M}_n &= (1.675 \pm 0.305) + \\ &+ (12.61 \pm 1.07) \times 10^{-5} \bar{M}_w \end{aligned} \quad (1)$$

Если при механических, термических или других воздействиях происходит статистический распад полимерных цепей, то как до испытания, так

и после них ММР полимера подчиняется изложенным выше закономерностям. В случае преобладания процессов сшивания макромолекул происходит резкий рост полидисперсности полимера. Обе ситуации нетрудно различить, используя метод ГПХ. Для линейных полимеров мы определяем абсолютные значения ММ, а для разветвленных – их эффективные значения, поскольку разветвленной макромолекуле с тем же гидродинамическим объемом соответствует большая ММ.

Связь между реологическими характеристиками полимера при разных температурах и химическими превращениями, происходящими при этих испытаниях, можно проследить по приведенным ниже результатам определения эффективных вязостей.

$T_{\text{испытаний}}, ^\circ\text{C}$	200	225	265	300	330	350
$\eta_{\text{эфф}}, \text{Па с}$	1.3×10^6	2.0×10^5	7.2×10^4	2.6×10^4	7.5×10^3	3.5×10^3

(1.7×10^5)
 (8.0×10^4)

(в скобках указано повторное исследование после испытаний при 300 и 350°C соответственно).

Эту связь также можно проследить по кривым ММР до и после реологических испытаний (рис. 1а) и по средним ММ, представленным в табл. 1. Как видно, эффективная вязкость расплава понижается с ростом температуры, что является обычным поведением линейных полимеров. До 300°C экструдат прозрачен и слабо окрашен, при 350°C он становится темно-коричневым и после обработки при этой температуре в течение 50 мин теряет растворимость в органических растворителях. Повторные испытания эффективной вязкости при 225°C образцов, прогретых при 300 и 350°C, показали ее уменьшение в 2.5 раза после прогревания при 350°C и незначительное снижение при 300°C. Эти результаты, очевидно, связаны с изменением молекулярной структуры полимера с образованием разветвленных макромолекул и сеток. Такой вывод подтверждают данные ГПХ.

На рис. 1а сопоставлены кривые ММР исходного и прогретого образцов, рассчитанные по калибровке для линейного ПАЭК. Видно, что обработка при температурах 225 и 265°C практически не изменяет ММР полимера, в то время как после испытаний при 350°C в течение 10 мин максимум ММР смещается в сторону меньших кажущихся ММ, появляется высокомолекулярный хвост, соответственно сильно увеличивается отношение \bar{M}_z/\bar{M}_w (табл. 1). Такое изменение ММР характерно для преобладания процесса сшивания над деструкцией. Тенденцию к последовательному

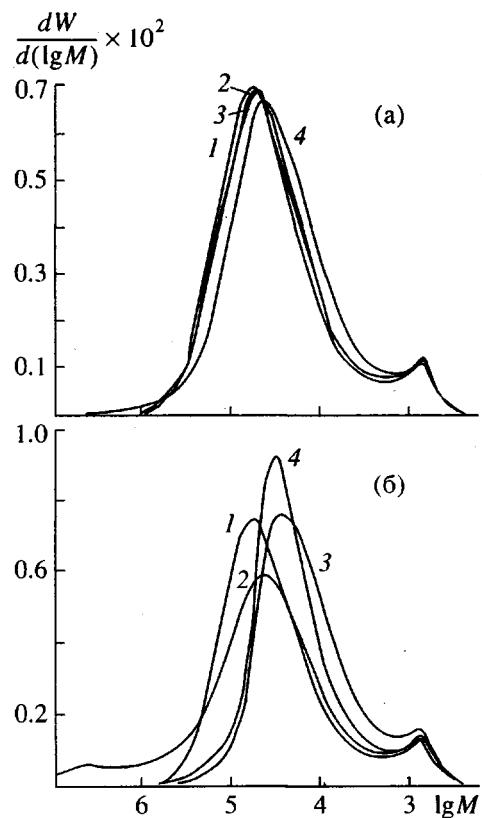


Рис. 1. Кривые MMP образцов ПАЭК-1. а: 1 – исходный; 2–4 – после реологических испытаний при 225 (2), 265 (3) и 350°C (4). б: 1 – исходный; 2, 3 – прессованный при 350°C до (2) и после трения в поверхностном слое (3); 4 – продукты износа.

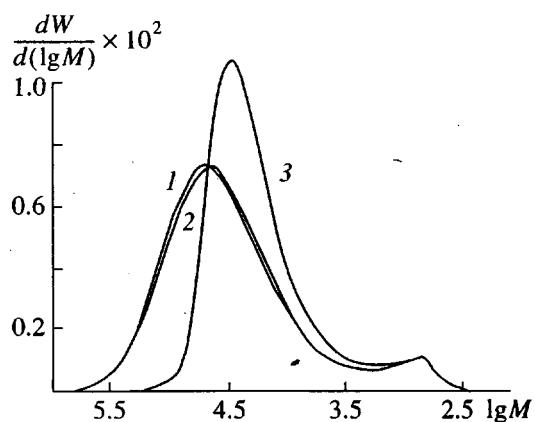


Рис. 2. MMP прессованного при 260°C образца ПАЭК-2: 1 – до трения, 2 – после трения в поверхностном слое, 3 – продукты износа.

увеличению содержания высокомолекулярных фракций и к росту отношения \bar{M}_z/\bar{M}_w , можно наблюдать и в экструдатах, полученных из образца ПАЭК-2 при 330 и 350°C (табл. 1), в последнем случае заметно увеличивается и \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Для изучения трибологического поведения ПАЭК и анализа изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в процессе трения были использованы втулки, полученные методом литьевого прессования при 260, 330 и 350°C. Молекулярные массы этих образцов приведены в табл. 1 (шифрами ПАЭК-2), кривые MMP на рис. 1б и рис. 2. Можно видеть, что переработка при температурах 260 и 330°C практически не изменяет MMP полимера, в то время как переработка при 350°C, как и в случае реологических испытаний, вызывает сильное расширение MMP за счет его высокомолекулярной ветви. Такое изменение MMP свидетельствует о преобладании в данных условиях процессов сшивания, приводящих к образованию разветвленных макромолекул.

Разный характер MMP и структуры литьевых образцов приводит к различному трибохимическому поведению этих образцов, что можно видеть из рис. 1б и 3 и табл. 1.

При трении образцов, переработанных при 260 и 330°C, MMP поверхности слоя образца практически не отличается от исходного, в то время как изменения в продуктах износа указывают на статистический распад макромолекул, так как удовлетворительно описываются эмпирическим соотношением (1) между \bar{M}_w и \bar{M}_w/\bar{M}_n . Трение образца, переработанного при 350°C, приводит к падению молекулярных масс как в продуктах износа, так и в поверхностном слое образца. MMP таких продуктов характеризуется более высокими значениями отношений \bar{M}_z/\bar{M}_w , чем у продуктов износа образцов, переработанных при более низких температурах.

По-видимому, после механодеструкции в данной фракции макромолекулы сохраняют разветвленное строение, присущее прессованному образцу.

Интересно отметить, что во всех проведенных испытаниях по трению в продукты износа переходят макромолекулы с приблизительно одинаковыми средними MM ($\bar{M}_w = 20500–22700$, табл. 1). Эта величина приближается к MM полиариленкетона, выше которой температура размягчения не изменяется с дальнейшим увеличением длины цепи [2]. Вероятно, вне зависимости от предыстории образцов полиариленкетонов в выбранных условиях испытаний процесс организации поверхности трения происходит таким образом, что из зоны трения удаляются отрезки макромолекул, достигшие определенных размеров. Подобные результаты наблюдались ранее при исследовании механодеструкции [6], но впервые показаны при более сложном трибологическом воздействии в условиях невысоких скоростей и нагрузки.

На рис. 3 представлены данные трибологических испытаний перечисленных выше образцов.

Таблица 1. Изменение средних ММ по данным ГПХ в процессе реологических и трибологических испытаний

Образец*	$T, ^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^4$	M_w/M_n	M_z/M_w
ПАЭК-1						
Исходный	—	6.6	50.7	16.19	9.07	2.71
1	225	6.5	56.2	15.47	8.66	2.75
1	350	5.9	80.7	166.3	13.64	20.62
ПАЭК-2						
Исходный	—	6.9	53.6	13.54	7.76	2.53
1	260	8.1	52.6	12.29	6.49	2.33
1	265	6.7	60.7	20.03	8.99	3.30
1	330	6.2	46.1	17.51	7.47	3.80
1	350	6.4	64.4	48.44	9.99	7.52
2	260	7.3	49.8	11.35	6.82	2.28
3	260	6.3	22.7	3.53	3.60	1.56
4	330	7.3	54.1	15.4	7.41	2.85
2	330	7.5	57.2	16.4	7.63	2.87
3	330	5.6	20.5	3.41	3.66	1.66
4	350	6.7	250.3	346.21	37.36	13.83
2	350	5.7	29.0	9.4	5.09	3.24
3	350	4.4	22.2	6.3	5.05	2.83

* 1 – образцы после реологических испытаний, 2 – поверхностный слой образцов после трения, 3 – продукты износа, 4 – образцы после прессования.

Видно, что при повышении температуры переработки проявляется тенденция к росту величины коэффициента трения, увеличивается износ образца, растет температура в зоне контакта, а также уменьшается перенос материала на контртело. Приведенные выше данные по ММР образцов полиарилкетона свидетельствуют о том, что их топология существенно влияет на антифрикционность: с увеличением степени разветвленности образцов с повышением температуры переработки ухудшаются их трибологические характеристики.

Наряду с отделением продуктов износа трение ПАЭК сопровождается и переносом частиц полимерного образца на стальное контртело. Чрезвычайно малые количества перенесенного продукта не позволили провести определение ММР. Наиболее подходящим методом исследования в таких случаях [7] оказывается метод масс-спектрометрии.

По результатам масс-спектрометрического исследования переработанного при 260°C ПАЭК видно (табл. 2), что в продуктах износа и в поверхностной пленке соотношение наиболее характерных и интенсивных масс бензофенонового фрагмента ПАЭК ($m/z = 105, 181$) к дифенилолпропановому ($m/z = 91, 119, 207$) не изменяется и составляет 0.50 и 0.49. В пленке переноса эта величина увеличивается до 0.61, что может свидетельствовать о преимущественном протекании

процессов трибодеструкции ПАЭК по дифенилпропановой компоненте с обогащением пленки на поверхности контртела бензофеноновой компонентой. Одновременно наблюдается уменьшение низкомолекулярных продуктов ($m/z = 77, 78, 94$) и заметное появление более высокомолекулярных осколков ($m/z = 341, 355, 379, 429$).

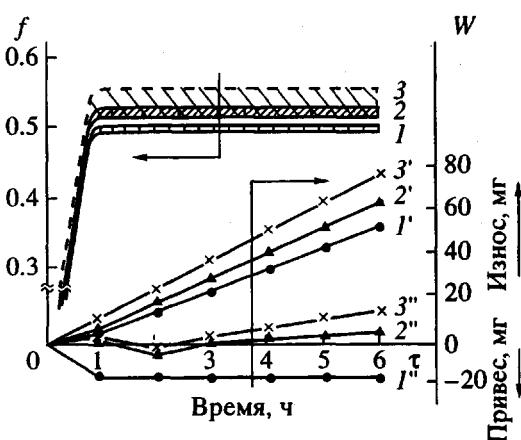


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения f и износа W от продолжительности трибологического воздействия. 1–3 – коэффициент трения; 1'-3' – износ ПАЭК; 1''–3'' – износ контртела. Температура переработки 260 (1–1''), 330 (2–2''), 350°C (3–3'').

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрического исследования поверхностных слоев и продуктов износа ПАЭК, переработанного при 260°C

<i>m/z</i>	Интенсивность пиков основных ионов (% Σ ₄₀)			
	исходный образец	продукты износа	поверхнос-ный слой	продукты переноса
77	1.97	0.91	0.96	0.88
78	0.57	0.86	1.01	0.42
91	2.46	2.89	4.10	1.76
94	0.82	0.51	0.48	0.53
105	1.97	2.30	2.89	1.76
119	1.64	2.13	2.27	1.33
181	0.41	0.51	0.48	0.28
207	0.57	0.61	0.48	0.28
341	0.16	—	0.048	0.63
355	0.32	0.25	—	0.35
379	0.04	0.05	—	0.21
429	0.04	0.05	—	0.35

Полученные данные указывают на то, что в процессе переноса на стальное контртело полимерные молекулы претерпевают более сложные превращения по сравнению с поверхностной пленкой на полимерном образце и в продуктах износа.

Происходящий в этом случае деструктивный процесс сопровождается более интенсивным распадом термически менее устойчивых дифенилпропановых фрагментов, что может быть связано с влиянием железа контртела [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснов А.П., Чернявский А.И., Завин Б.Г., Чернявская Н.А., Туманский Б.Л., Горелова М.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1137.
2. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
3. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С. М., 1992. 28 с. – Деп. в ВИНТИИ 29.12.92, № 3700.
4. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup I., Immergurt E.H. New York: Intersci. Publ, 1966.
5. Сакунц А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1992.
6. Барамбайм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1971. С. 88.
7. Краснов А.П., Макина Л.Б., Никифорова Л.Я., Панов С.Ю., Титова Е.Ф., Комарова Л.И., Радченко Л.Б., Компна В., Викстрем Г. // Трение и износ. 1993. Т. 14. № 5. С. 870.

Influence of Thermal and Tribological Factors on the Molecular Mass Characteristics of Poly(arylene ether ketone)

A. P. Krasnov, B. S. Lioznov, G. I. Gureeva, I. V. Blagodatskikh, S.-S. A. Pavlova,
V. A. Sergeev, S. N. Salazkin, and V. V. Shaposhnikova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The molecular mass distribution of poly(arylene ether ketone) based on dibenzophenone and bisphenol A was studied after subjecting the polymer to rheological and tribological testing. It was found that neither the rheological tests nor the pressure molding at temperatures below 300°C had any effect on the MMD of the polymer. At temperatures above 300°C, the content of high-molecular-mass fractions in the polymer grows, suggesting that the cross-linking of macromolecules dominates over their degradation. Tribocochemical transformations of poly(arylene ether ketone) during wear are characterized by the formation of products resulting from random degradation of the macromolecules.