

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ В СМЕСЯХ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ТРЕНИЕ

А.Е. Сорокин, А.П. Краснов, М.В. Горошков, Л.Ф. Клабукова, Г.Ф. Зюзина

Антон Евгеньевич Сорокин*

Лаборатория «Полимерные материалы со специальными свойствами», Всероссийский институт авиационных материалов», ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: SorokinAE@viam.ru*

Александр Петрович Краснов, Михаил Владимирович Горошков, Галина Федоровна Зюзина

Группа наполненных полимерных систем, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, ГСП-1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: krasnov@ineos.ac.ru

Людмила Федоровна Клабукова

Кафедра технологии переработки пластических масс, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: dann2809@yandex.ru

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как авиация, космонавтика, станко- и кораблестроение, специальная техника, а также внедрение аддитивных технологий приводит к постоянному повышению и ужесточению требований к композиционным материалам, в том числе и на основе термопластичных матриц. Для повышения свойств таких материалов часто требуется использование модифицирующих полимерных добавок, обладающих различным уровнем совместимости с основным термопластичным компонентом. В качестве основного материала для исследований был выбран полиарилат ДВ производства НПО «Полимерсинтез», синтезированный методом водоземulsionной поликонденсации из бисфенола А и эквимолярной смеси хлорангидридов изо- и терефталевых кислот. Основным критерием при определении типа полимерных модификаторов являлся уровень их совместимости с полиарилатом ДВ. Совместимость оценивали расчетным методом по показателям поверхностного натяжения и молярного объема полимера и параметра растворимости полимеров. Для проведения эксперимента было отобрано пять полимерных модифицирующих добавок, четыре из которых имели структуру полиарилатов, и один – полифениленсульфида. Проведено исследование влияния совместимости в полимерных смесях на основе полиарилатов на их термомеханические и трибологические свойства. Показано, что наиболее чувствительными к изменению химического строения компонентов полимерных смесей являются трибологические характеристики. Наличие совместимости в полимерных композициях полиарилатов способствует улучшению термофрикционных показателей. В смеси полиарилатов ДВ-ФВ с завершённым процессом межмолекулярного взаимодействия образовавшийся сополимер имеет стабильный характер трения в широком температурном интервале. При отсутствии совместимости в полимерных смесях типа полиарилат-полифениленсульфид стабилизация трибологических характеристик происходит после дополнительной высокотемпературной (250 °С) фрикционной обработки.

Ключевые слова: трение, полиарилаты, полифениленсульфид, полимерные смеси, теплостойкость, совместимость, полимерные порошковые композиции

INFLUENCE OF COMPATIBILITY IN THE POLYARYLATE'S BLENDS ON FRICTION

A.E. Sorokin, A.P. Krasnov, M.V. Goroshkov, L.F. Klabukova, G.F. Zyuzina

Anton E. Sorokin *

Laboratory of Polymeric Materials with Special Properties, All-Russia Institut of Aviation Materials, Radio st., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: SorokinAE@viam.ru*

Aleksandr P. Krasnov, Mikhail V. Goroshkov, Galina F. Zyuzuna

Group of Filled Polymeric Systems, Nesmeyanov Institut of Organoelement Compounds of RAS, Vavilov st., 28, GSP-1, Moscow, 119991, Russia

E-mail: krasnov@ineos.ac.ru

Lyudmila F. Klabukova

Department of Technology of Processing of Plastics, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: dann2809@yandex.ru

Progress in high-tech industry sectors, including aerospace, shipbuilding etc. combined with the implementation of additive manufacturing technologies, leads to more stringent requirements for the performance of composite materials, including thermoplastic-based ones. In order to improve the properties of these materials, addition of various polymeric modifiers, which have different levels of compatibility with the major thermoplastic component, is often required. Polyarylate DV manufactured by NPO "Polymersintez" was selected as major matrix component. It is synthesized via emulsion polycondensation of Bisphenol A and equimolar mixture of isophthalyl chloride and terephthalyl chloride. The compatibility level of modifier with the polyarylate matrix was the main criterion for the modifier selection. It was estimated by calculation from the values of surface tension, molar volume and solubility parameters. Five modifiers were selected: four with polyarylate structure and one is based on polyphenylene sulfide. The effect of compatibility of polyarylates based on polymeric mixtures on their thermomechanical and tribological properties was studied. It has been shown that the most sensitive to changes in the polymer mixtures components chemical structure were tribological characteristics. The presence of compatibility in polymer compositions of polyarylates promotes the improvement of thermo-friction indexes. The co-polymer formed in a mixture of DV-FV polyarylates with a completed process of intermolecular interaction has a stable friction character over a wide temperature range. The stabilization of tribological characteristics in polymer mixtures such as polyarylate-polyphenylene sulfide in the absence of compatibility occurs after additional high-temperature (250 °C) frictional treatment.

Key words: friction, polyarylates, polyphenylene sulfide, polymer blends, heat resistance, compatibility, polymer powder compositions

Для цитирования:

Сорокин А.Е., Краснов А.П., Горошков М.В., Клабукова Л.Ф., Зюзина Г.Ф. Влияние совместимости в смесях полиарилатов на трение. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 58–67

For citation:

Sorokin A.E., Krasnov A.P., Goroshkov M.V., Klabukova L.F., Zyuzina G.F. Influence of compatibility in the polyarylate's blends on friction. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 58–67

ВВЕДЕНИЕ

Разработка полимерных термопластичных композиций с улучшенными эксплуатационными и функциональными показателями для авиации, специальной техники и других областей народного

хозяйства является актуальной задачей, так как требования к материалам постоянно ужесточаются [3-7]. Однако в зависимости от условий эксплуатации и назначения таких композиционных материалов для улучшения их свойств часто требуется использо-

вание модифицирующих полимерных добавок, обладающих различным уровнем совместимости с основным термопластичным компонентом [8-11].

Степень совместимости компонентов в значительной степени влияет на свойства полимерных систем [11]. В большинстве случаев этот путь позволяет повысить однородность и получить материалы с заданным комплексом свойств в температурном диапазоне эксплуатации. Отсутствие совместимости полимеров способствует образованию неоднородности и отражается на структуре и свойствах таких композиций.

Изготовление как совместимых, так и несовместимых полимерных композиций в расплаве осуществляется при воздействии высоких температур, что может сопровождаться обменными процессами при взаимодействии компонентов [10-11]. При наличии совместимых компонентов обменные реакции беспрепятственно протекают по всему объему полимерной композиции. У несовместимых компонентов механизм обмена имеет поэтапный характер и зависит от химического строения, структуры, технологических и других факторов.

На примере смесей поликарбоната (ПК) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) и полибутилентерефталатом (ПБТФ) показано, что в процессе их переработки происходят обменные реакции между двумя полимерами, и, одновременно, реакции деструкции компонентов композиции. Причем в случае ПБТФ обменные реакции протекают более интенсивно за счет остатков катализатора, используемого при его синтезе [12-17]. Взаимодействие в таких системах, как правило, проходит в несколько этапов, причем в начале образуется блок-сополимер на границе раздела фаз, повышающий совместимость компонентов. Затем, по мере повышения совместимости компонентов, реакция протекает по всему объему полимерной смеси. Аналогичное взаимодействие происходит в системе ПК-полиамид (ПА), где по мере увеличения продолжительности термомеханической обработки системы наблюдалось сближение значений температур стеклования смеси [18-19]. Обменные реакции в таких полимерных системах протекают по механизмам: амидолиза, ацидолиза, аминолиза и перэтерификации [12-20].

Совместимость в полимерных смесях также определяет температуру активационно-обменных реакций. На примере смесей полиарилата (ПАр) на основе дифенилолпропана, смеси изо- и терефталевых кислот (1:0,5:0,5) с ПЭТФ и ПБТФ [21-23] показано, что температура активации реакций обмена

при термомеханической обработке между компонентами смеси зависит от их взаиморастворимости (совместимости). В случае смеси ПАр и ПБТФ обменное взаимодействие проходит при более низких температурах по сравнению с системой ПАр-ПЭТФ.

В ряде работ [24-31] исследовано влияние полимерных добавок на трибологические свойства композиций на основе ПАр. Смесь ПАр с полиэтиленом низкого давления (ПЭНД) при переработке литьем под давлением в условиях одновременного воздействия высоких температур и сдвиговых деформаций претерпевала механохимические превращения, которые определяли структуру и свойства макромолекул. В результате были получены привитые сополимеры. Введение ПЭНД в ПАр приводит к снижению температурной границы стабильного коэффициента трения полимерной композиции и, в то же время, оказывает смазывающий эффект, снижая величину коэффициента трения. Фрикционные испытания образцов продемонстрировали прямую зависимость интенсивности изнашивания от химической структуры полиарилата. Так, при увеличении степени ветвления полимера износостойкость образцов снижается. В результате происходит сильное разрыхление поверхностного слоя, что проявляется в снижении микротвердости [24-27].

Взаимодействие ПАр ДВ с ПА в процессе литья под давлением также сопровождается образованием разветвленных сополимеров. Однако, в отличие от смесей с ПЭНД, температура размягчения композиций, содержащих ПА, не зависит от соотношения компонентов, но в то же время происходит стабилизация коэффициента трения [28-31].

Таким образом, трибологические характеристики полимерных композиций определяются не только соотношением компонентов, но и степенью их совместимости и завершенностью обменных процессов, происходящих при переработке.

Статья посвящена исследованию влияния совместимости в полимерных смесях на их термомеханические свойства и характер трибохимических процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве базового материала был исследован ПАр ДВ производства НПО «Полимерсинтез» (г. Владимир). ПАр ДВ синтезируют водоземлемой поликонденсацией из бисфенола А и эквимольной смеси хлорангидридов изо- и терефталевых кислот. Свойства ПАр ДВ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полиарилата ДВ
Table 1. Properties of polyarylate DV

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Мелкодисперсный порошок белого цвета
Коэффициент трения	0,3-0,5
Температура размягчения, °С	150-160
Индекс расплава, г/10 мин	3,6

В качестве модификаторов ПАр ДВ были выбраны пять полимеров, из которых четыре являются полиакрилатами и один – полифениленсульфидом.

Образцы для исследования были получены методами прямого компрессионного прессования порошковых полимерных композиций при температуре 330 °С. Термофрикционные исследования проводили на машине торцевого трения типа И-47К54. Исследуемый образец представлял собой диск диаметром $D = 22$ мм и $h = 1,5$ мм. Контртело – втулка диаметром $D = 22$ мм, $d = 12$ мм и $h = 7$ мм из стали 3Х13. Температуру измеряли на расстоянии 1 мм от поверхности контртела с помощью термопары. Условия трения: скорость (V) 0,5 м/с, давление ($P_{уд}$) 0,05 МПа.

Для термомеханических испытаний полимерных таблеток ($D = 6$ мм, $h \approx 1$ мм) использовали пластометр ППП-1 при давлении 10 МПа и скорости нагрева 10 °С/мин.

Определение параметров молекулярно-массового распределения полиарилатов, растворенных в тетрагидрофуране, проводили методом гельпроникающей хроматографии.

Для исследования молекулярно-массового распределения поверхностного слоя полимерных образцов после трения проводили «соскоб» с поверхности глубиной ~ 10-20 мкм после каждого часа фрикционных испытаний.

Совместимость оценивали расчетным методом, предложенным профессором А.А. Аскадским [32], по показателям межфазного натяжения между полимерами (γ), молярного объема (V_n) и параметра растворимости полимеров (δ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для улучшения термомеханических свойств и трибологических характеристик полиарилата ДВ опробован ряд термопластов в качестве модификаторов. При определении типа полимерных модификаторов исходили из уровня их совместимости с полиарилатом ДВ. Уровень теоретической совместимости оценивали расчетным методом, предложенным профессором А.А. Аскадским [32], по показателям поверхностного натяжения и молярного объема полимера и параметра растворимости полимеров (табл. 2).

Таблица 2

Оценка совместимости модификаторов с полиарилатом ДВ

Table 2. Data on the estimated compatibility of modifiers with the DV polyarylate

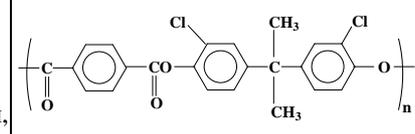
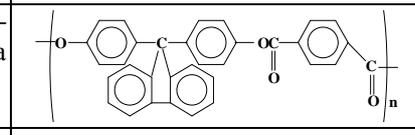
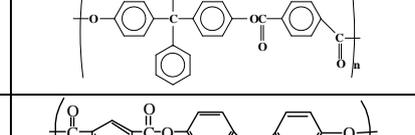
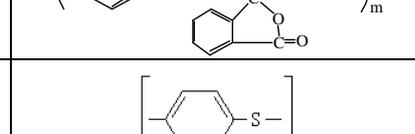
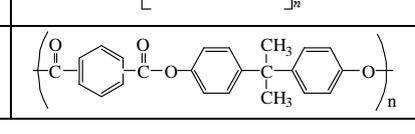
Название модификатора	Критерий совместимости	Совместимость с полиарилатом ДВ
Политерефталат дихлордиан	1,1746 < 1,2367 0,8514 < 1,2518	Полная совместимость
Сополитере изофталат фенолфлуарен	1,1520 < 1,2632 0,8681 < 1,2715	Полная совместимость
Политере изофталатметил фенилдиан	1,1185 < 1,2873 0,8941 < 1,2935	Полная совместимость
Полиарилат ФВ	1,0211 < 1,3434 0,9794 < 1,3445	Полная совместимость
ПФС	0,7851 < 1,0127 1,2867 > 0,7852	Отсутствие совместимости
Полиарилат ДВ	-	-

Из данных таблицы видно, что четыре полимера-модификатора характеризуются полной теоретической совместимостью с полиарилатом ДВ, а один с ним несовместим.

Таблица 3

Термопластичные полимерные модификаторы полиарилата ДВ

Table 3. Thermoplastic polymeric modifiers for the DV polyarylate

Название модификатора	Структурная формула модификатора
Политерефталат дихлордиана (Тстеклования (T_c) = 143 °С, T потери 5 % массы, (T_d) = 384 °С)	
Сополитереизофталат фенолфлуарена (T_c = 290 °С, T_d = 393 °С)	
Политереизофталат метилфенилдиан (T_c = 223 °С, T_d = 409 °С)	
Полиарилат ФВ (T_c = 269 °С, T_d = 410 °С)	
Полифениленсульфид (T_c = 85 °С, T_d = 400 °С)	
Полиарилат ДВ (T_c = 195 °С, T_d = 435 °С)	

Анализ разницы в температурах стеклования и деструкции полимерных модификаторов показал наличие наиболее высокой температуры деструкции у полиарилата ФВ, в связи с большей устойчивостью фенолфталеиновых фрагментов макромолекулы (табл. 3). При этом три модифицирующие добавки имеют значения температуры стеклования, сопоставимые с основным полимером, и два ниже. Полимерные смеси с более теплостойкими совместимыми модификаторами должны способствовать увеличению теплостойкости всей композиции по сравнению с исходным полиарилатом ДВ. С целью определения влияния модифицирующих добавок на свойства композиций на основе полиарилата ДВ были проведены их термомеханические исследования.

Композиции на основе полиарилата ДВ с полимерными модификаторами были исследованы термомеханическим методом (рис. 1) на плоскостном пластометре ПП-1 на образцах смесей порошков. Можно видеть, что наибольшая деформация наблюдается у композиций ДВ с полифениленсульфидом и полиарилатом ФВ. Эти композиции характеризуются быстрым развитием деформации, как и ПАр ДВ при переходе в вязкотекучее состояние, однако выход на плато наступает при более высоких значениях деформации (95-99%) в отличие от чистого полиарилата ДВ (80-85%). Подобный характер кривой растекания исходного полимера, вероятно, вызван резким возрастанием вязкости в результате образования поперечных связей между макромолекулами. У композиции с полиарилатом ФВ выход на плато при более высоких значениях деформации связан, вероятно, с наличием у модификатора более высокой температуры размягчения (240 °С), которая превышает температуру окончания вязкого течения исходного полимера (190 °С). Полиарилат ДВ, модифицированный полифениленсульфидом, фактически является механической смесью, в которой модификатор имеет высокую тепло-, термостойкость, что приводит к ограничению реакционной способности основного компонента смеси. В результате удается реализовать более высокие деформации при термомеханических испытаниях таких композиций.

Повышение температуры размягчения (табл. 1) происходит только в случае композиции полиарилатов ДВ и ФВ, которая характеризуется меньшим углом наклона к оси абсцисс на термомеханической кривой, чем исходный полимер. Вероятно, это связано с наиболее высокой температурой размягчения полиарилата ФВ среди других модификаторов, что видимо, и приводит к повышению вязкости полученной композиции. Подобный

характер течения смеси, вероятно, связан с взаимодействием компонентов ДВ-ФВ выше температуры размягчения с образованием более тепло-, термостойкой структуры. В остальных случаях температура размягчения композиций не изменяется или снижается при сохранении угла наклона термомеханической кривой. Введение несовместимых компонентов приводит к перегибу на термомеханической кривой при температурах 170-180 °С, соответствующему расслоению композиции. Таким образом, результаты термомеханических испытаний на пластометре качественно позволяют определить характер совместимости компонентов полимерной смеси.

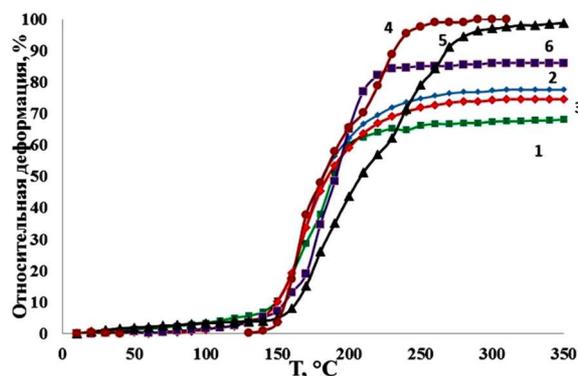


Рис. 1. Сравнительные термомеханические кривые смесей полиарилата ДВ с: 1 – политерефталатдихлордианом; 2 – сополитереизофталатфенолфлуореном (Соотношение ХАТК:ХАИК=1:1); 3 – политереизофталатметилфенилдианом; 4 – полифениленсульфидом; 5 – полиарилатом ФВ; 6 – Исходный полиарилат ДВ

Fig. 1. Comparative thermomechanical curves of blends of DV polyarylate with 1 – 3,3'-dichlorobisphenol A polyterephthalate, 2 – Phenolfluorene polyterephthalate / polyisophthalate copolymer (1:1 molar ratio), 3 – Bisphenol AP polyterephthalate / polyisophthalate, 4 – polyphenylene sulfide, 5 – FV polyarylate, 6 – data for initial DV polyarylate

Наряду с полученными термомеханическими результатами представляло интерес проанализировать зависимость характера термофрикционных кривых композиций от совместимости компонентов. Термофрикционная кривая полиарилата ДВ (рис. 2а) характеризуется значительным повышением коэффициента трения (от 0,3 до 0,5) в температурном интервале испытания. Рост и скачкообразное изменение коэффициента трения происходит уже при температурах фрикционного разогрева материала (60 ± 5 °С) и продолжается вплоть до разрушения образца (280 °С). На термофрикционной кривой имеется перегиб при температурах 140-150 °С, соответствующий температуре размягчения полимера. Нестабильность коэффициента трения полиарилата ДВ в процессе термофрикционных испытаний снижает перспективы его использования в авиации, технике, машиностроении.

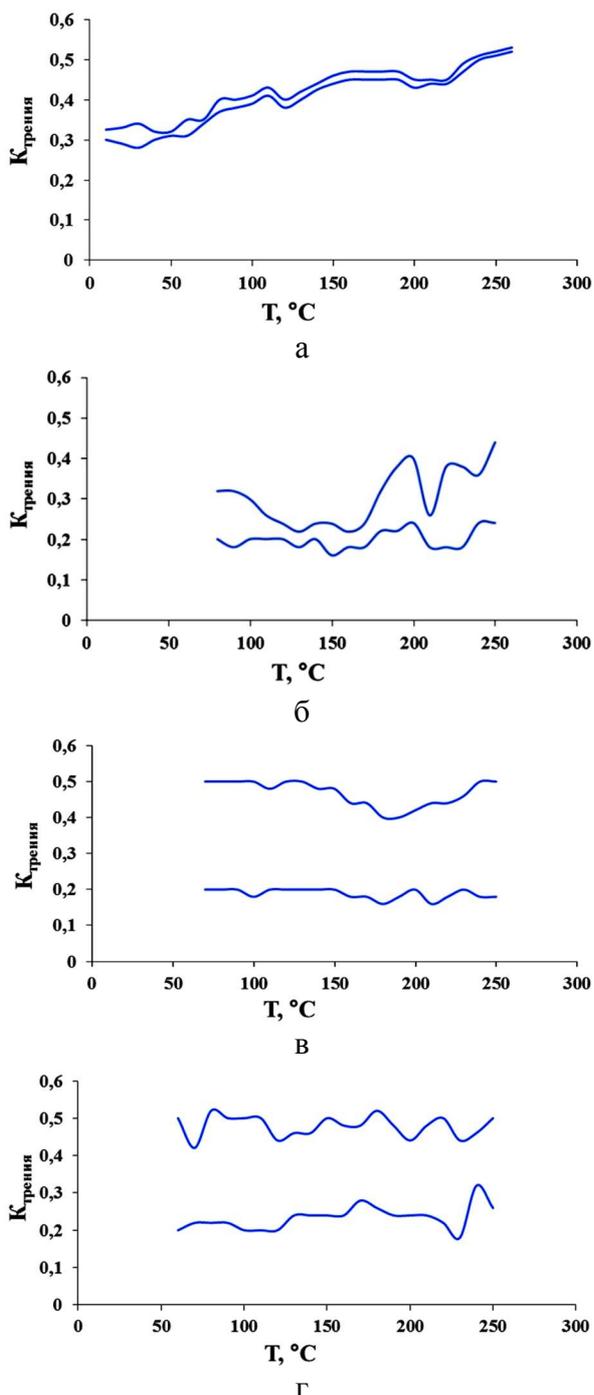


Рис. 2. Термофрикционные зависимости: а - полиарилат ДВ; б - композиция полиарилата ДВ и сополитереизофталатфенолфлуорена; в - композиция полиарилата ДВ и политерефталатдихлордиана; г - композиция полиарилата ДВ и политереизофталатметилфенилдиана

Fig. 2. Thermofrictional curves а – neat DV polyarylate; б - DV polyarylate + Phenolfluorene polyterephthalate / polyisophthalate copolymer, в - DV polyarylate + 3,3'-dichlorobisphenol A polyterephthalate, г - DV polyarylate + Bisphenol AP polyterephthalate / polyisophthalate

С целью стабилизации коэффициента трения в ПАр ДВ были введены совместимые высокомолекулярные добавки, имеющие структуру ПАр.

Можно видеть, что при введении в исходный полимер сополитереизофталатфенолфлуорена (рис. 2, б), политерефталатди-хлордиана (рис. 2, в), политереизофталатметилфенилдиана (рис. 2, г) трение композиций характеризуется высокой амплитудой колебания коэффициента трения (A (амплитуда) = 0,2-0,4). В то же время, подобный характер изменения коэффициента трения сохраняется во всем диапазоне стеклообразного состояния. При достижении температуры размягчения изменение коэффициента трения приобретает скачкообразный характер. При трении композиций с политерефталатдихлордианом и политереизофталатметилфенилдианом при достижении температуры размягчения резко возрастает амплитуда колебания коэффициента трения по сравнению с исходным полимером. Вероятно, резкое изменение коэффициента трения выше температуры размягчения вызвано усилением трибохимических процессов в зоне вынужденного эластического состояния полимерных смесей.

Трение смеси полиарилатов ДВ-ФВ характеризуется стабильным коэффициентом трения вплоть до 250 °С (рис. 3), на термофрикционной кривой не наблюдается значительных колебаний коэффициента трения при температуре перехода смеси выше температуры размягчения (рис. 1(5)). Такое поведение полимеров, вероятно, связано с наличием в зоне трения вновь сформировавшегося более стабильного структурного образования в результате взаимодействия полиарилатов. Было показано (табл. 2), что протекание реакций межцепного обмена этих полимеров в процессе смешения и при переработке приводит к образованию сополимера, отличающегося более высокой молекулярной массой по сравнению с каждым из компонентов смеси. Интенсивность обменных реакций в этом случае очень высока из-за высокой взаимной диффузии макромолекул, которая вызвана полной совместимостью полимеров (табл. 2).

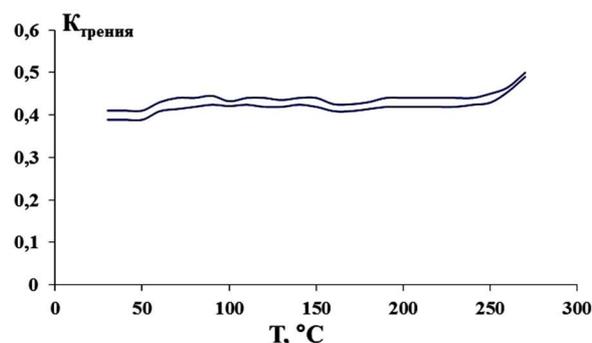


Рис. 3. Термофрикционная зависимость композиции полиарилатов ДВ-ФВ

Fig. 3. Thermofrictional curve for the DV-FV polyarylate blend

Для более подробного исследования процесса взаимодействия макромолекул в системе поларилатов ДВ-ФВ было проведено исследование поверхностных слоев исходных полимеров и материала до и после трения. Анализ молекулярно-массового распределения образцов этой композиции указывает на активные деструкционные процессы, реализующиеся при трении (табл. 4). Интенсивность трибодеструкционного процесса зависит от теплостойкости полимера (жесткости его цепи). Так в результате трения значение молекулярной массы полиарилата ДВ уменьшается ~ в 1,5 раза, полиарилата ФВ ~ в 3,5 раза. Это свидетельствует о том, что полиарилат ДВ более устойчив к механическим воздействиям при трении по сравнению с ФВ, подобно механодеструкционным процессам полимеров с различной жесткостью цепи. Характер изменения коэффициента полидисперсности полиарилатов ДВ и ФВ в результате трения свидетельствует о различии в деструкционных механизмах. Полидисперсность полиарилата ДВ увеличивается ~ в 1,5 раза, что, вероятно, связано с формированием в процессе трения на поверхности образца слоя с градиентным распределением молекулярной массы по глубине. У ПАр ФВ полидисперсность снижается более чем в 2 раза, что свидетельствует о локализации деструкционных процессов в поверхностных тонких слоях образца.

Полученная в процессе прессования полиарилатная композиция ДВ-ФВ, в отличие от исходных полимеров, характеризуется особым характером протекания трибохимических процессов, что, видимо, связано с их полной совместимостью (табл. 2) и формированием поверхности трения, содержащей, в основном, сополимер. В процессе фрикционного взаимодействия этой композиции резко снижается молекулярная масса ~ в 3 раза, и происходит рост полидисперсности также ~ в 3 раза, что, видимо, связано с новыми, более сложными процессами трибодеструкции, одновременно протекающей в направлениях, характерных для исходных полимеров ДВ и ФВ.

Таким образом, показано, что нестабильность при трении в смесях совместимых полимеров, вызвана, в первую очередь, интенсивными трибохимическими процессами взаимодействия исходных компонентов смеси. Завершенность этих процессов на предшествующих технологических стадиях приводит к получению сополимера в прессованном образце, который характеризуется стабильным значением коэффициента трения в более широком температурном интервале, чем у исходных полимеров.

Таблица 4

Молекулярные массы поверхностных слоев глубиной 10-20 мкм поларилатов ДВ, ФВ и смеси на их основе
Table 4. Molecular weights for the 10-20 μm surface layers of DV, FV polyarylates and their blend

Параметр	Характеристики поверхности образца		
	ДВ	ФВ	Смесь ДВ и ФВ
до трения			
$M_w \cdot 10^{-3}$	55,4	43,9	75,8
P	3,0	4,0	2,6
после трения			
$M_w \cdot 10^{-3}$	36,1	12,4	24,1
P	4,3	2,0	7,3

Композиция на основе ПАр ДВ и полифениленсульфида (ПФС) является несовместимой, что подтверждается расчетами (табл. 2) и термомеханической зависимостью на рис. 1(4), где наблюдается перегиб кривой при температурах 170-180 °С в процессе вязкого течения. Отсутствие совместимости полимерных компонентов смеси подтверждается нестабильностью коэффициента трения в процессе термофрикционных испытаний (рис. 4, а), где наблюдается резкое скачкообразное изменение коэффициента трения вплоть до температуры разрушения образца при ~315 °С.

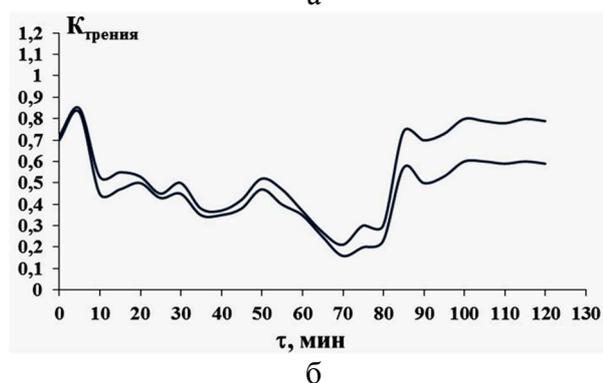
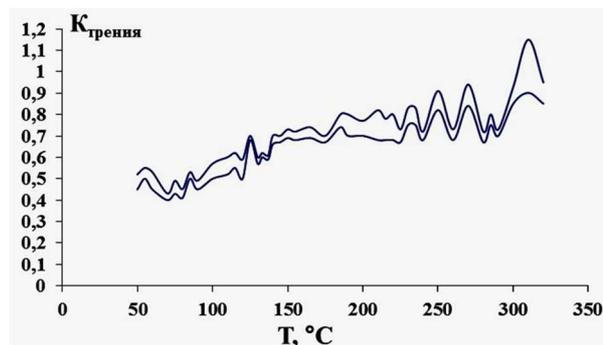


Рис. 4. а - Термофрикционная кривая смеси полиарилата ДВ и полифениленсульфида; б - Влияние продолжительности трения на коэффициент трения смеси полиарилата ДВ и полифениленсульфида при 250 °С

Fig. 4. a - Thermofrictional curve of the DV polyarylate – polyphenylene sulfide blend; b – influence of the friction test duration on the COF of polyarylate – polyphenylene sulfide blend at 250 °C

Ранее было показано, что ПФС при термическом воздействии аморфизуется с образованием новых связей между макромолекулами. При этом термообработка ПФС сопровождается процессами активного окисления и происходит структурирование полимера, связанное с образованием новых связей Ph-S и Ph-Ph [33].

С целью изучения возможного межмолекулярного трибохимического взаимодействия в смеси ДВ и ПФС были проведены фрикционные испытания при 250 °С в течение 2 ч (рис. 4, б). Было показано, что стабилизация коэффициента трения полимерной композиции наступает через 80-90 мин испытаний. Наряду с этим, происходит снижение износа полимерной композиции после второго часа трения ~ в 10 раз (с $30-35 \cdot 10^{-4}$ до $2-3 \cdot 10^{-4}$ г). Вероятно, изменения связаны с одновременным термическим и механическим воздействием, приводящим к активизации реакций обмена на поверхности образца полимерной смеси и к последующему формированию полимерной системы, обладающей более высокой износостойкостью.

Таким образом, переработка и трение полимерных смесей как совместимых, так и не совместимых полимеров сопровождается деструктивно-структурирующими процессами. В случае смесей полиарилатов происходят активные обменные процессы, приводящие к образованию сополимеров.

Для активации процессов межмолекулярного взаимодействия в смесях (ДВ-ПФС) требуется длительное высокотемпературное трибовоздействие, способствующее взаимодействию компонентов на молекулярном уровне, в то время как для смесей, содержащих совместимые компоненты, (ДВ-ФВ) достаточно воздействия только температурного фактора при прессовании образцов.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования показано, что совместимость в полимерных смесях является положительным фактором для их дальнейшего использования в термостойких антифрикционных композициях. При этом, наиболее чувствительными к изменению химического строения компонентов являются не термомеханические и реологические, а трибологические характеристики. При отсутствии совместимости в полимерных композициях изменение коэффициента трения имеет скачкообразный характер. В смеси совместимых полиарилатов ДВ-ФВ с завершённым процессом межмолекулярного взаимодействия образовавшийся сополимер имеет стабильный характер трения в широком температурном интервале. При отсутствии совместимости в полимерных смесях типа полиарилат-полифениленсульфид стабилизация трибологических характеристик происходит после дополнительной высокотемпературной фрикционной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каблов Е.Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиацион. материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7-17.
2. **Каблов Е.Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». *Авиацион. материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. **Каблов Е.Н.** Авиационное материаловедение: итоги и перспективы. *Вестн. РАН*. 2002. Т. 72. № 1. С. 3-12.
4. **Семенова Л.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Неведов Н.И.** Электроизоляционные свойства полимерных покрытий. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. № 8. Ст. 07 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-8-7-7.
5. **Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я.** Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №6. Ст. 06 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.03.2017).
6. **Каблов Е.Н.** Композиты: сегодня и завтра. *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36-39.

REFERENCES

1. **Kablov E.N.** Strategic directions of development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030. *Aviatsion. materialy and tekhnologii*. 2012. N S. P. 7-17 (in Russian).
2. **Kablov E.N.** Innovative developments FSUE "VIAM" SSC RF on the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030". *Aviatsion. materialy and tekhnologii*. 2015. N 1 (34). P. 3-33 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. **Kablov E.N.** Aviation Materials Science: Results and Prospects. *Vestn. RAN*. 2002. V. 72. N 1. P. 3-12 (in Russian).
4. **Semenova L.V., Beider E.Ya., Petrova G.N., Nefedov N.I.** Electrical insulating properties of polymer coatings. *Proceedings of VIAM: electron scientific-technical journal*. 2014. N 8. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (the date of circulation is March 17, 2017) (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-8-7-7
5. **Petrova G.N., Rumyantseva T.V., Beider E.Ya.** Influence of modifying additives on fireproof properties and manufacturability of polycarbonate. *Proceedings VIAM: electron scientific-technical journal*. 2013. N 6. Art. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (circulation date is March 17, 2017) (in Russian).

7. **Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я.** Литыевые термопластичные материалы авиакосмического назначения. *Российский хим. журн.* 2010. Т. LIV. № 1. С. 41-45.
8. **Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л.** Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3d печати расплавленной полимерной нитью. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 87-94. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5468.
9. **Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н.** Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 61-71. DOI: 10.6060/tcct.20165910.5368
10. **Zhaobin Ch., Li T., Yang Y., Liu X., Renguo Lv.** Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends. *Wear.* 2004. V. 257. P. 696-707. DOI: 10.1016/J.Wear.2004.03.013.
11. **Пол Д.Р., Бакнелл К.Б.** Полимерные смеси. Том I: Систематика. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 618 с.
12. **Hong I.-K., Lee S.** Properties of ultrasound-assisted blends of poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 1. P. 87-93. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.07.006.
13. **Swoboda B., Buonomo S., Leroy E., Lopez Cuesta J.M.** Reaction to fire of recycled poly(ethyleneterephthalate)/polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability.* 2007. V. 92. N 12. P. 2247-2256. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2007.01.038.
14. **Gowd E.B., Ramesh C.** Morphological consequences of interchange reactions during solid state copolymerization in poly(ethyleneterephthalate) and polycarbonate oligomers. *Polymer.* 2005. V. 46. N 18. P. 7443-7449. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.075.
15. **Montaudo G., Puglisi C., Samperi F.** Chemical reactions which occur in the thermal treatment of polycarbonate/polyethyleneterephthalate blends, investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. *Polymer degradation and stability.* 1991. V. 31. P. 291-326. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90039-T.
16. **Montaudo G., Puglisi C., Samperi F.** Chemical reactions occurring in the thermal treatment of polymer blends investigated by direct pyrolysis mass spectrometry: Polycarbonate/polybutyleneterephthalate. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* 1993. V. 31. N 1. P. 13-25. DOI: 10.1002/pola.1993.080310102.
17. **Li J.-L., Wang X.-F., Yang C.-J., Yang J.-H., Zhang J.-H.** Toughening modification of polycarbonate/poly(butyleneterephthalate) blends achieved by simultaneous addition of elastomer particles and carbon nanotubes. *Composites Part A: Appl. Sci. Manufactur.* 2016. V. 90. P. 200-210. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.07.006.
18. **Laoutid F., Picard A., Persenaire O., Dubois P.** Investigation of the alumina nanoparticle role in the enhancement of the mechanical properties of polyamide/polycarbonate blends. *Polymer Degradat. Stabil.* 2015. V. 112. P. 137-144. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2014.12.021.
19. **Gattiglia E., Turturro A., La Mantia F.P., Valenza A.** Blends of polyamide 6 and bisphenol A polycarbonate. Effects of interchange reactions on morphology and mechanical properties. *J. Appl. Polymer Sci.* 1992. V. 46. N 11. P. 1887-1897. DOI: 10.1002/app.1992.070461102.
20. **Chapleau N., Favis B.D., Carreau P.J.** Measuring the interfacial tension of polyamide/polyethylene and polycarbonate. *Composites: Today and Tomorrow. Metally of Eurazii.* 2015. N 1. P. 36-39 (in Russian).
7. **Petrova G.N., Beider E.Ya.** Casting thermoplastic materials of aerospace design. *Ross. Khim. Zhurn.* 2010. V. LIV. N 1. P. 41-45 (in Russian).
8. **Platonov M.M., Petrova G.N., Larionov S.A., Barbotko S.L.** Optimization of the composition of a polymer composition with a reduced fire hazard based on polycarbonate for the technology of 3d printing with a molten polymer filament. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 87-94. (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017601.5468.
9. **Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N.** Polymeric composite materials on thermoplastic matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 61-71 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165910.5368.
10. **Zhaobin Ch., Li T., Yang Y., Liu X., Renguo Lv.** Mechanical and tribological properties of PA / PPS blends. *Wear.* 2004. V. 257. P. 696-707. DOI: 10.1016/J.Wear.2004.03.013.
11. **Paul D.R., Baknell K.B.** Polymer mixtures. Volume I: Systematics. SPb.: Scientific foundations and technologies. 2009. 618 p.
12. **Hong I.-K., Lee S.** Properties of ultrasound-assisted blends of poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 1. P. 87-93. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.07.006.
13. **Swoboda B., Buonomo S., Leroy E., Lopez Cuesta J.M.** Reaction to fire of recycled poly(ethyleneterephthalate)/polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability.* 2007. V. 92. N 12. P. 2247-2256. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2007.01.038.
14. **Gowd E.B., Ramesh C.** Morphological consequences of interchange reactions during solid state copolymerization in poly(ethyleneterephthalate) and polycarbonate oligomers. *Polymer.* 2005. V. 46. N 18. P. 7443-7449. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.075.
15. **Montaudo G., Puglisi C., Samperi F.** Chemical reactions which occur in the thermal treatment of polycarbonate/polyethyleneterephthalate blends, investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. *Polymer degradation and stability.* 1991. V. 31. P. 291-326. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90039-T.
16. **Montaudo G., Puglisi C., Samperi F.** Chemical reactions occurring in the thermal treatment of polymer blends investigated by direct pyrolysis mass spectrometry: Polycarbonate/polybutyleneterephthalate. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* 1993. V. 31. N 1. P. 13-25. DOI: 10.1002/pola.1993.080310102.
17. **Li J.-L., Wang X.-F., Yang C.-J., Yang J.-H., Zhang J.-H.** Toughening modification of polycarbonate/poly(butyleneterephthalate) blends achieved by simultaneous addition of elastomer particles and carbon nanotubes. *Composites Part A: Appl. Sci. Manufactur.* 2016. V. 90. 200-210. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.07.006.
18. **Laoutid F., Picard A., Persenaire O., Dubois P.** Investigation of the alumina nanoparticle role in the enhancement of the mechanical properties of polyamide/polycarbonate blends. *Polymer Degradat. Stabil.* 2015. V. 112. P. 137-144. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2014.12.021.
19. **Gattiglia E., Turturro A., La Mantia F.P., Valenza A.** Blends of polyamide 6 and bisphenol A polycarbonate. Effects of interchange reactions on morphology and mechanical properties. *J. Appl. Polymer Sci.* 1992. V. 46. N 11. P. 1887-1897. DOI: 10.1002/app.1992.070461102.

- bonate/polypropylene blends: effect of temperature. *Polymer*. 2000. V. 41. N 17. P. 6695-6698. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00006-9.
21. **Jang J., Won J.** Crystallisation and phase behaviour of poly(butylene terephthalate)/ polyarylate blends. *Polymer*. 1998. V. 39. N 18. P. 4335-4342. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10030-1.
 22. **Miley D.M., Runt J.** Transesterification in poly(butylene terephthalate)/ polyarylate blends. *Polymer*. 1992. V. 33. N 21. P. 4643-4646. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90427-X.
 23. **Fernandez-Berridi M.J., Iruin J.J., Iñaki M.** Molten polyarylate-poly(butylene terephthalate) blends: kinetics and statistical analysis of the exchange reactions by ¹H n.m.r. *Polymer*. 1995. V. 36. N 7. P. 1357-1361. DOI: 10.1016/0032-3861(95)95912-K.
 24. **Коршак В.В., Грибова И.А., Зюзина Г.Ф., Павлова С.А., Слонимский Г.Л., Дуброва Л.В., Комарова Л.И., Петровский П.В., Бабчиничер Т.М., Брагина Т.П.** Исследование химических превращений в смесях несовместимых полимеров при совместном механо- и термовоздействии. *ДАН СССР*. 1984. № 5. С. 1137-1140.
 25. **Zhang H., Westmoreland P.R., Farris R.J., Coughlin E.B., Brzozowski Z.K.** Thermal decomposition and flammability of fire-resistant, UV/visible-sensitive polyarylates, copolymers and blends. *Polymer*. 2002. V. 43. N 20. P. 5463-5472. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00358-0.
 26. **Коршак В.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Павлова С.А., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А.** Химическое строение звена полистеариленов и их износостойкость. *ДАН СССР*. 1985. Т. 282. № 3. С. 654-659.
 27. **Бюллер К.У.** Тепло-термостойкие полимеры. М.: Химия. 1984. 1056 с.
 28. **Коршак В.В., Грибова И.А., Зюзина Г.Ф., Слонимский Г.Л., Комарова Л.И., Солдатов Е.С., Алексеев А.М., Чудинов М.Г.** О некоторых особенностях трения смесей несовместимых полимеров. *Трение и износ*. 1984. Т. 5. № 3. С. 389-395.
 29. **Коршак В.В., Грибова И.А., Зюзина Г.Ф.** Исследование фрикционных свойств литевых материалов на основе смесей полиарилата и полиамида. *Трение и износ*. 1985. Т. 6. № 4. С. 587-596.
 30. **Ahn T.O., Lee S., Jeong H.M., Lee S.W.** Compatibilizing effect of polyarylate-polyamide-6 block copolymers on polyarylate/polyamide-6 blends: 2. *Polymer*. 1996. V. 37, № 16. P. 3559-3565 DOI: 10.1016/0032-3861(96)00396-5.
 31. **Коршак В.В.** Влияние одновременного воздействия температурного и механического полей на формирование структуры и свойств полиарилата с полиамидом. *ДАН СССР*. 1985. Т. 281. № 1. С. 93-99.
 32. **Аскадский А.А., Кондращенко В.И.** Компьютерное моделирование полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир. 1999. 544 с.
 33. **Коршак В.В.** О влиянии структуры полифениленсульфида на свойства антифрикционных самосмазывающихся пластмасс на его основе. *РЖХим*. 1979. Т. 19. С. 171.
 20. **Chapleau N., Favis B.D., Carreau P.J.** Measuring the interfacial tension of polyamide/polyethylene and polycarbonate/polypropylene blends: effect of temperature. *Polymer*. 2000. V. 41. N 17. P. 6695-6698. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00006-9.
 21. **Jang J., Won J.** Crystallisation and phase behaviour of poly(butylene terephthalate)/ polyarylate blends. *Polymer*. 1998. V. 39. N 18. P. 4335-4342. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10030-1.
 22. **Miley D.M., Runt J.** Transesterification in poly(butylene terephthalate)/polyarylate blends. *Polymer*. 1992. V. 33. N 21. P. 4643-4646. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90427-X.
 23. **Fernandez-Berridi M.J., Iruin J.J., Maiza I.** Molten polyarylate-poly(butylene terephthalate) blends: kinetics and statistical analysis of the exchange reactions by ¹H n.m.r. *Polymer*. 1995. V. 36. N 7. P. 1357-1361. DOI: 10.1016/0032-3861(95)95912-K.
 24. **Korshak V.V., Gribova I.A., Zyuzina G.F., Pavlova S.A., Slonimsky G.L., Dubrova L.V., Komarova L.I., Petrovsky P. V., Babchinitser T.M., Bragina T.P.** Investigation of chemical transformations in mixtures of incompatible polymers under combined mechano- and thermo-action. *DAN SSSR*. 1984. N 5. P. 1137-1140 (in Russian).
 25. **Zhang H., Westmoreland P.R., Farris R.J., Coughlin E.B., Brzozowski Z.K.** Thermal decomposition and flammability of fire-resistant, UV / visible-sensitive polyarylates, copolymers and blends. *Polymer*. 2002. V. 43. N 20. P. 5463-5472. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00358-0.
 26. **Korshak V.V., Gribova I.A., Krasnov A.P., Pavlova S.A., Slonimsky G.L., Askadsky A.A.** Chemical structure of the unit of polystyarenylenes and their wear resistance. *DAN SSSR*. 1985. V. 282. N 3. P. 654-659 (in Russian).
 27. **Buller K.U.** Heat-resistant polymers. М.: Khimiya. 1984. 1056 p.
 28. **Korshak V.V., Gribova I.A., Zyuzina G.F., Slonimsky G.L., Komarova L.I., Soldatov E.S., Alekseev A.M., Chudinov M.G.** On some features of the friction of mixtures of incompatible polymers. *Trenie i Iznos*. Т. 5. N 3. P. 389-395 (in Russian).
 29. **Korshak V.V., Gribova I.A., Zyuzina G.F.** Investigation of frictional properties of casting materials based on mixtures of polyarylate and polyamide. *Trenie i Iznos*. 1985. V. 6. N 4. P. 587-596 (in Russian).
 30. **Ahn T.O., Lee S., Jeong H.M., Lee S.W.** Compatibilizing effect of polyarylate-polyamide-6 block copolymers on polyarylate/polyamide-6 blends: 2. *Polymer*. 1996. V. 37. N 16. P. 3559-3565 DOI: 10.1016/0032-3861(96)00396-5.
 31. **Korshak V.V.** Influence of simultaneous influence of temperature and mechanical fields on the formation of the structure and properties of polyarylate with polyamide. *DAN SSSR*. 1985. V. 281. N 1. P. 93-99 (in Russian).
 32. **Askadsky A.A., Kondrashchenko V.I.** Computer modeling of polymers. 1. Atomic-molecular level. М.: Nauchnyi mir. 1999. 544 p (in Russian).
 33. **Korshak V.V.** On the influence of the structure of polyphenylene sulfide on the properties of antifricition self-lubricating plastics on its basis. *RZhKhim*. 1979. V. 19. P. 171 (in Russian).

Поступила в редакцию 28.04.2017
Принята к опубликованию 07.08.2017

Received 28.04.2017
Accepted 07.08.2017