

УДК 541.64 : 547(584+565)

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТА
НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
И ФЕНОЛФТАЛЕИНА**

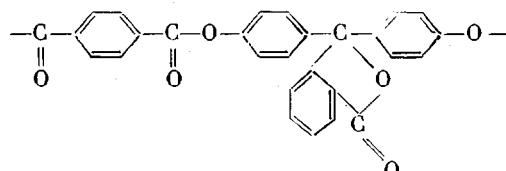
*Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С. А.,
Журавлева И. В., Виноградов А. В., Русакова И. О.*

Установлено различие в термической стабильности исходных компонентов и наполненных систем на их основе. Наполненная система состава полиарилат Ф-2 — дисульфид молибдена — медь характеризуется большей термической стабильностью, чем система полиарилат Ф-2 — дисульфид молибдена. Анализ продуктов распада наполненных систем на основе полиарилата Ф-2, а также результаты исследований термических превращений в соединениях, моделирующих основные фрагменты полимерной цепи, свидетельствуют о влиянии меди на повышение термической стабильности наполненных полимерных систем. На основании проведенных исследований предложена принципиальная схема термических реакций, сопровождающих распад наполненной полимерной системы на основе полиарилата Ф-2.

Полимерные материалы, в том числе и антифрикционные пластмассы, — это, как правило, многокомпонентные наполненные полимерные системы, свойства которых определяются как химической природой полимерного связующего [1, 2] и наполнителей [3, 4], так и характером физико-химических превращений, протекающих в процессе их формирования [5]. При эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных разрушающих факторов, в том числе и температуры, что приводит к сокращению сроков их службы.

В связи с этим, для создания материалов, способных обеспечить длительные сроки эксплуатации узлов трения, нам казалось целесообразным исследовать термические свойства наполненных полимерных материалов и их составляющих.

В качестве объектов исследования были выбраны наполненные полимерные системы на основе термопластичного полиэфира — полиарилата Ф-2 (молекулярная масса 64 000) (25 вес. %)



Наполнителями служили: твердая смазка — дисульфид молибдена (75 вес. %) металлическая медь (75 вес. %) и смесь дисульфида молибдена и меди (55 и 20 вес. % соответственно).

Исследование термической деструкции проводили ампульным методом. В ампулу вносили навеску образца, затем откачивали до 10^{-3} torr, помещали ее в предварительно нагретый блок и выдерживали в течение 1 часа. Температуру поддер-

живали с точностью $\pm 1^\circ$. Газообразные продукты анализировали на хроматографе «Цвет-4». Газ-носитель — аргон, колонка — активированный уголь СКТН-1.

Термоокислительную деструкцию исследовали на дериваторе фирмы «МОМ» при скорости нагрева 6 град/мин.

Исследование термической устойчивости полиарилата Ф-2, дисульфида молибдена и меди — компонентов антифрикционной пластмассы — методом ДТГА позволило нам получить общую картину поведения их под действием температуры (рис. 1, а). Среди выбранных компонентов наиболее

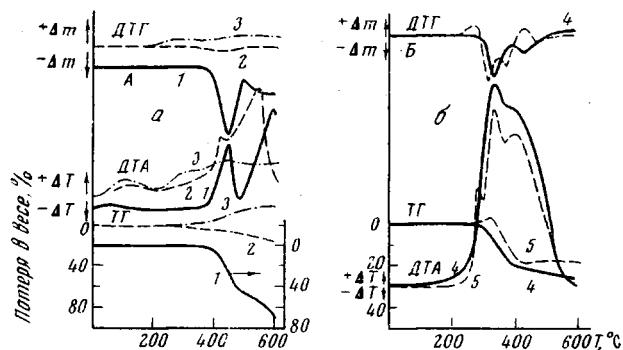


Рис. 1. Результаты динамического термогравиметрического анализа исходных компонентов:

α — полиарилата Ф-2 (1), дисульфида молибдена (2), меди (3); б — антифрикционных пластмасс состава: полиарилат Ф-2—дисульфид молибдена (4) и полиарилат Ф-2—дисульфид молибдена — медь (5)

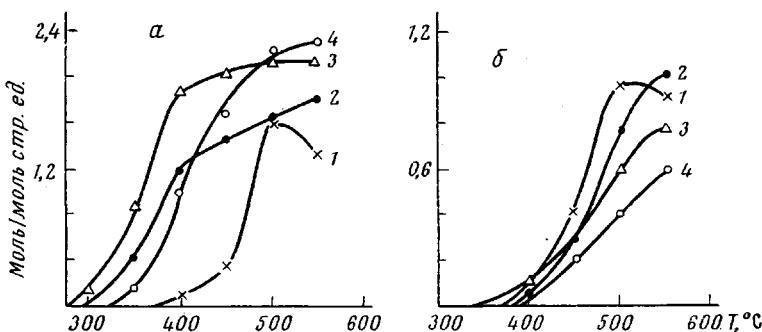


Рис. 2. Кривые выделения двуокиси (а) и окси (б) углерода при термической деструкции полиарилата Ф-2 (1) и наполненных MoS_2 (2), медью (3), смесью MoS_2 и Cu (4) систем на его основе

устойчивым в данных условиях деструкции является полиарилат Ф-2. Температура начала изменения его массы относится к области $\sim 395\text{--}400^\circ$. Для дисульфида молибдена эта температура несколько ниже $\sim 350\text{--}355^\circ$. Третий компонент системы — медь — в области температур $\sim 210\text{--}215^\circ$ подвергается в основном реакциям окисления (рис. 1, кривая 3).

Изучение термических свойств наполненных систем полиарилат Ф-2 — дисульфид молибдена или дисульфид молибдена в сочетании с медью показало отличие от их свойств каждого компонента в отдельности (рис. 1, б, кривые 4, 5). Так, температура начала изменения массы у наполненных образцов уменьшалась на $\sim 75\text{--}100^\circ$ по сравнению с исходным полиарилатом Ф-2. Существенно изменился и ход термогравиметрической кривой. В случае наполненной полимерной системы, содержащей дисульфид молибдена в сочетании с медью, наблюдается привес образца при температурах $\sim 290\text{--}300^\circ$, который составляет $\sim 3\text{--}4$ вес. %.

В случае наполненной системы, содержащей полиарилат Ф-2 и дисульфид молибдена в сочетании с медью, термохимические процессы развиваются при более высокой температуре (~ 240 – 250°), чем у двухкомпонентной системы: полиарилат Ф-2 — дисульфид молибдена (~ 210 – 220°) (рис. 1, б, кривая ДТА). Для трехкомпонентной системы, в отличие от двухкомпонентной системы характерно наличие трех экзотермических пиков: ~ 280 – 285° (слабый), ~ 320 – 330° и ~ 400 – 410° (интенсивный).

Полученные результаты могут свидетельствовать о сложности характера термохимических превращений, протекающих в наполненных системах в динамических условиях нагрева на воздухе. Для более точного анализа этих превращений целесообразно было провести исследование поведения наполненных систем при нагревании в вакууме.

Об интенсивности протекания термохимических реакций в зависимости от природы наполнителя мы судили по реакциям образования двуокиси и окиси углерода (рис. 2), так как известно, что наиболее слабым местом в полиарилате Ф-2 является лактонный цикл и сложноэфирная группа [6]. Как видно из рис. 2, процесс термического разложения наполненного полиарилата Ф-2 в вакууме начинается уже при температурах ~ 275 – 300° , что значительно ниже температуры начала термической деструкции чистого полимера (~ 395 – 400°).

Анализ состава газообразных продуктов термической деструкции показал, что первичной реакцией термического распада исследуемых наполненных полимерных систем является реакция образования двуокиси углерода. Интересным, по нашему мнению, является тот факт, что каждый из наполнителей по-разному интенсифицирует эти реакции. Так, наличие в наполненной системе меди или дисульфида молибдена в отдельности приводит к увеличению скорости выделения двуокиси углерода по сравнению с чистым полимером. В то же время в присутствии дисульфида молибдена в сочетании с медью несколько снижается скорость образования двуокиси углерода по сравнению с дисульфидом молибдена или медью в отдельности. Образование окиси углерода также зависит от химической природы наполнителей. Интересным является то, что окись углерода выделяется при более высокой температуре в присутствии дисульфида молибдена совместно с медью.

Таким образом, каждый компонент антифрикционной пластмассы вносит свой вклад в протекание процессов термического распада полимера.

Для изучения влияния наполнителей на механизм термической деструкции полиарилата Ф-2 были использованы соединения, моделирующие основные фрагменты макромолекулы: фенилбензоат, содержащий только сложноэфирную группу; дифенилфталид, — только лактонный цикл, и соединение, содержащее эти группы одновременно — фенолфталеиндибензоат.

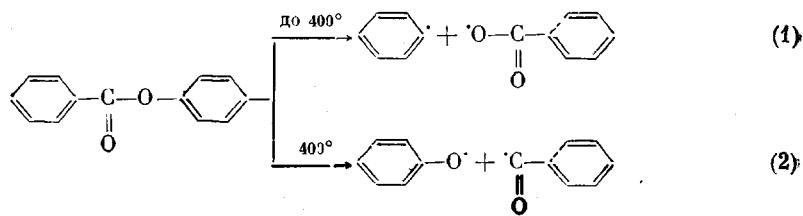
Термическая деструкция соединений, моделирующих основные фрагменты макромолекулярной цепи полиарилата Ф-2, сопровождается образованием газообразных продуктов, состоящих преимущественно из окислов углерода. При более высоких температурах (выше 400°) в продуктах распада появляются водород и метан.

При анализе газообразных продуктов, образующихся при термической деструкции модельных соединений (рис. 3–5), можно видеть, что из фенилбензоата окислы углерода выделяются при более высокой температуре ($\sim 425^\circ$) по сравнению с дифенилфталидом (~ 385 – 395°) и фенолфталеиндибензоатом ($\sim 375^\circ$).

Наименьшее количество окиси углерода обнаружено в продуктах распада дифенилфталида (рис. 3).

На основании полученных результатов процесс термического распада модельных соединений можно представить следующими схемами.

I. Фенилбензоат в зависимости от температуры может распадаться по сложноэфирной группе по двум направлениям



с выделением окиси и двуокиси углерода. Как следует из рис. 3, термический распад фенилбензоата протекает преимущественно по схеме (2), о чем свидетельствует значительное выделение окиси углерода. Рекомбинация феноксильных и фенильных радикалов может приводить к образо-

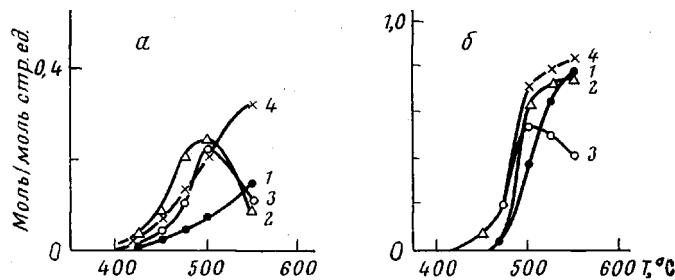


Рис. 3. Кривые выделения двуокиси (а) и окиси (б) углерода при термической деструкции фенилбензоата (1) и наполненных MoS_2 (2), медью (3) или смесью дисульфида молибдена и меди (4) систем на его основе

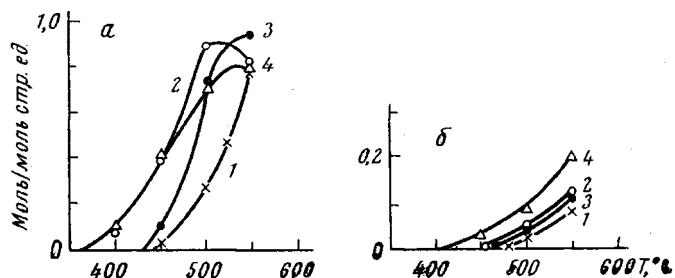


Рис. 4. Кривые выделения двуокиси (а) и окиси (б) углерода при термической деструкции дифенилфталида (1) и наполненных MoS_2 (2), медью (3), смесью дисульфида молибдена и меди (4) систем на его основе

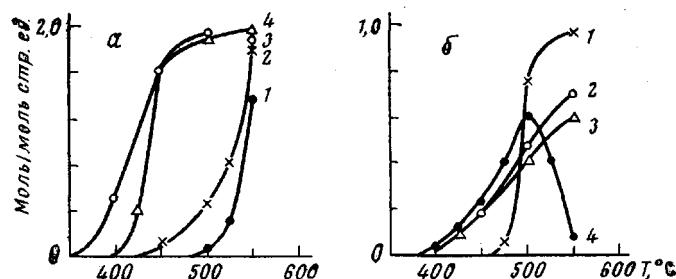
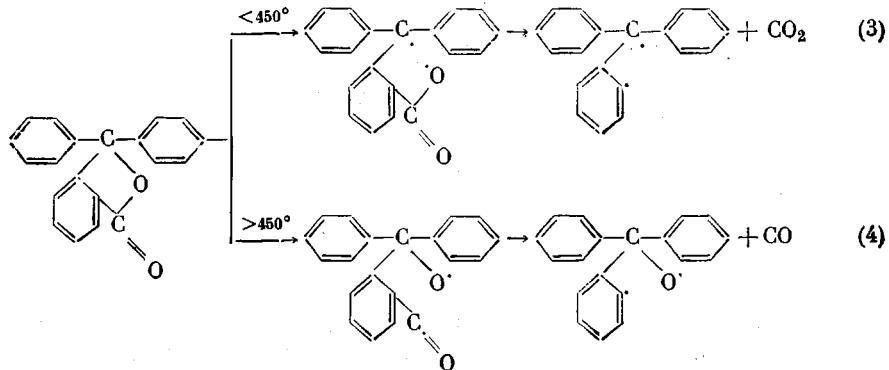


Рис. 5. Кривые выделения двуокиси (а) и окиси (б) углерода при термической деструкции фенолфталайндибензоата (1) и наполненных дисульфидом молибдена (2), медью (3), смесью дисульфида молибдена и меди (4) систем на его основе

ванию дифенила, фенола и т. д., которые были обнаружены в продуктах распада масс-спектрометрическим анализом.

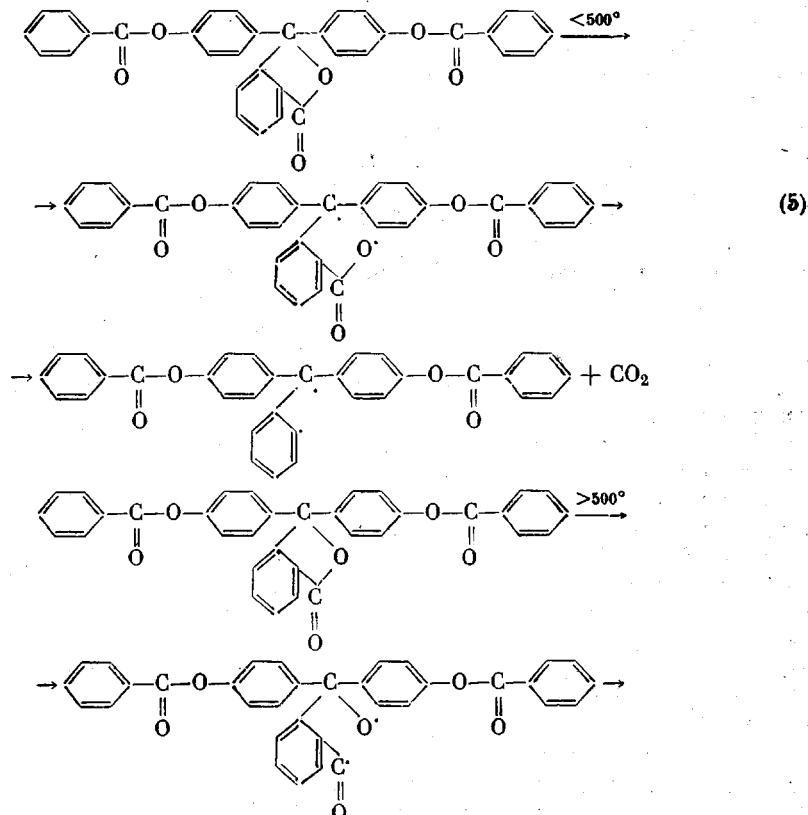
II. Для дифенилфталида характерно раскрытие лактонного цикла. Эти реакции могут протекать по двум схемам

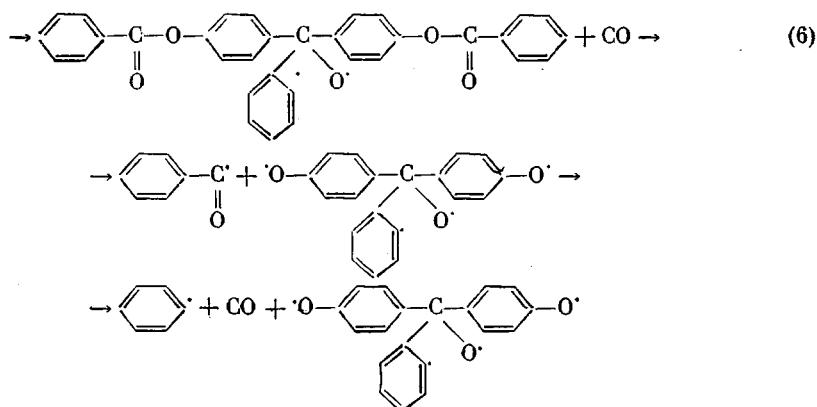


Термодеструкция дифенилфталида протекает преимущественно по схеме (3), так как в газообразных продуктах распада в значительных количествах содержится двуокись углерода. В низкомолекулярных продуктах распада присутствует, преимущественно, трифенилметан, а не трифенилкарбинол.

III. В фенолфталеиндибензоате образование двуокиси углерода наблюдается при более низких температурах (~400°) и в большем количестве по сравнению с фенилбензоатом и дифенилфталидом.

При температурах деструкции выше ~500° начинают развиваться термохимические реакции, приводящие к образованию окиси углерода. Эти реакции могут протекать по схемам





Рекомбинация образовавшихся радикалов приводит к образованию низкомолекулярных продуктов термического распада, среди которых преимущественно содержатся бензол, трифенилметан, фенол, дифенил. Из полученных результатов по термической деструкции модельных соединений можно видеть, что характер развивающихся термических процессов определяется химической природой сложноэфирной группы, лактонного цикла или их совместным сочетанием.

При исследовании процессов термодеструкции модельных соединений в присутствии наполнителей (дисульфид молибдена, медь и смесь дисульфида молибдена с медью) установлено (рис. 3–5), что природа наполнителей оказывает существенное влияние на этот процесс.

При термической деструкции фенилбензоата в присутствии меди температура начала распада сложноэфирной группы смещается в область более низких значений ($\sim 400^\circ$) по сравнению с исходным фенилбензоатом (рис. 3, кривые 1 и 3). При этом увеличивается количество выделившихся газообразных продуктов, особенно двуокиси углерода. При температуре $\sim 500^\circ$ содержание выделившейся двуокиси углерода в присутствии меди в ~ 2 раза больше, чем у исходного фенилбензоата. При более высоких температурах ($\sim 550^\circ$) характер кривой выделения двуокиси углерода изменяется. Соотношение CO_2/CO уменьшается, что может свидетельствовать о катализитическом действии меди на развитие реакций, приводящих к образованию окиси углерода (схема (2)).

Исследование термической устойчивости дифенилфталида в присутствии меди показало (рис. 4, кривая 3) снижение температуры начала распада на $\sim 50–75^\circ$ и увеличение количества выделившейся при 500° двуокиси углерода в ~ 3 раза по сравнению с исходной. Изменился и характер накопления двуокиси углерода (рис. 4, а, кривые 1 и 3). В то же время количество и характер накопления окиси углерода остался практически неизменным (рис. 4, б, кривые 1 и 3). Эти данные могут свидетельствовать о том, что медь катализирует лишь термические реакции распада дифенилфталида, описываемые схемой (3).

Из полученных результатов можно видеть, что медью катализируются термические реакции распада, приводящие к образованию окиси углерода в случае фенилбензоата, и двуокиси углерода, в случае дифенилфталида.

Термодеструкция фенолфталеиндибензоата в присутствии меди существенно отличается от термодеструкции исходного соединения. В этом случае наблюдается возрастание температуры начала выделения двуокиси углерода на $\sim 50–75^\circ$ и уменьшение ее количества при $\sim 500^\circ$ в ~ 5 раз. Изменяется и характер кривой выделения окиси углерода (рис. 5, б, кривые 1 и 3). Как видно из приведенных на рис. 5, а данных, кривая 3 проходит через максимум, соответствующий температуре $\sim 500^\circ$. Однако количество выделившейся окиси углерода по сравнению с исходным фенолфталеиндибензоатом уменьшается в $\sim 1,3–1,4$ раза.

Таким образом, при термодеструкции фенолфталеиндибензоата в присутствии меди не наблюдается образование двуокиси углерода вплоть до температуры $\sim 475-500^\circ$, а окись углерода выделяется при более низкой температуре ($\sim 400^\circ$) (схемы (5) и (6)). Выше температуры $\sim 500^\circ$ медь резко ускоряет образование двуокиси углерода (схема (5)), тормозя реакции образования окиси углерода (схема (6)).

Стабилизирующую роль меди, выражющуюся в увеличении температуры начала выделения окислов углерода в термических превращениях фенолфталеиндибензоата, можно объяснить двояким образом. С одной стороны, при термическом воздействии возможно образование координационных связей типа: медь — сложноэфирная группа или медь — лактонный цикл. С другой стороны, и что, по нашему мнению, наиболее вероятно, и согласуется с некоторыми литературными данными [7], возможно взаимодействие образовавшихся радикалов с медью, что приводит к торможению процесса термического распада.

Следующим этапом нашего исследования явилось изучение влияния дисульфида молибдена на термическую устойчивость фенилбензоата, дифенилфталида и фенолфталеиндибензоата. Как показали проведенные исследования, введение дисульфида молибдена в фенилбензоат, дифенилфталид и фенолфталеиндибензоат изменяет картину их термического распада (рис. 3–5, кривая 2).

В присутствии дисульфида молибдена, так же как и в присутствии меди, наблюдается ускорение процесса термического распада фенилбензоата. Температура начала выделения окиси углерода снижается на $\sim 25-30^\circ$ по сравнению с исходным.

Преобладающим газообразным продуктом в этом случае является окись углерода, образование которой начинается уже при температурах $\sim 425-450^\circ$. Изменяется характер выделения двуокиси углерода. Кривая накопления ее проходит через максимум, соответствующий температуре $\sim 500^\circ$. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что дисульфид молибдена, так же, как и медь, способствует термическому распаду фенилбензоата, причем сложноэфирная связь менее устойчива к действию дисульфида молибдена, нежели меди (рис. 3).

При действии дисульфида молибдена на лактонный цикл (система дифенилфталид — дисульфид молибдена) также наблюдается смещение температуры начала разложения (по кривым выделения окислов углерода) в область более низких значений на $\sim 60-75^\circ$ по сравнению с исходным (рис. 4, кривые 1 и 3). Среди газообразных продуктов разложения преобладает двуокись углерода. Процесс ее выделения характеризуется кривой, аналогичной кривой выделения двуокиси углерода при термическом распаде системы фенилбензоат — медь, однако температура начала выделения двуокиси углерода снижается приблизительно на 50° , что может свидетельствовать о меньшей устойчивости лактонного цикла к действию дисульфида молибдена, нежели меди. Термохимические реакции его распада можно описать схемой (5).

Снижение термической устойчивости наблюдается и для системы фенолфталеиндибензоат — дисульфид молибдена. Температура начала выделения окислов углерода снижается на $\sim 50-70^\circ$ по сравнению с фенолфталеиндибензоатом. Изменяется характер кривой, характеризующей процесс их накопления, что свидетельствует об инициировании реакций, описываемых схемами (5) и (6). Следует отметить резкую разницу в изменении термической устойчивости фенолфталеиндибензоата дисульфидом молибдена и медью (рис. 5, кривые 3 и 2). Так, температура начала образования двуокиси углерода при действии дисульфида молибдена снизилась на $\sim 50^\circ$, а в случае меди повысилась на $75-100^\circ$ по сравнению с исходным. Различается также и вид кривых ее накопления, что свидетельствует о катализитическом действии дисульфида молибдена на реакции, описываемые схемой (5) и об ингибировании их медью.

Необходимо отметить, что для фенилбензоата и фенолфталеиндибензоата характерно изменение направления реакции образования окиси углерода в области температур выше $\sim 500^\circ$ (рис. 3, а, кривая 3 и рис. 5, б, кривая 3). Поскольку для дифенилфталида, содержащего только лактонный цикл, не наблюдается подобного явления, то выделение окиси углерода в процессе деструкции фенилбензоата и фенолфталеиндибензоата можно объяснить лишь распадом сложноэфирной группы (схемы (1) и (6)). Следовательно, при температурах выше 500° в этих соединениях под действием меди создаются устойчивые системы, что выражается в уменьшении образования газообразных продуктов разложения.

Таким образом, химическая природа наполнителя оказывает существенное влияние на характер протекания термохимических превращений в модельных соединениях.

В наполненной полимерной системе дисульфид молибдена и медь могут присутствовать и одновременно. В связи с этим наибольший практический интерес представляет исследование именно этого случая. В присутствии дисульфида молибдена в сочетании с медью мы наблюдали у фенилбензоата (рис. 3, кривая 4) снижение температуры начала выделения двуокиси углерода с $\sim 450^\circ$ (для чистой модели) до $\sim 400^\circ$ и увеличение количества выделившейся двуокиси углерода почти в два раза. Характер образования двуокиси углерода существенно не меняется.

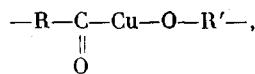
Более значительно (на $\sim 75^\circ$) снижается температура начала выделения двуокиси углерода при термодеструкции дифенилфталида в присутствии дисульфида молибдена и меди. Изменяется характер образования двуокиси углерода. Кривая накопления ее имеет S-образный вид, что может свидетельствовать о катализитическом действии наполнителя на распад лактонного цикла (рис. 4, а). Значительно, почти в два раза по сравнению с чистой моделью увеличилось количество образующейся окиси углерода.

Совершенно иной характер носит процесс термического разложения системы фенолфталеиндибензоат — дисульфид молибдена в сочетании с медью. По сравнению с исходным мы наблюдали изменение характера выделения двуокиси углерода. Кривая, характеризующая процесс ее накопления, имеет S-образный вид, так же как и в случае дифенилфталида, однако температура начала процесса образования двуокиси углерода практически не изменяется.

Таким образом, рассмотренные нами термические превращения наполненных модельных соединений позволяют сделать следующие выводы о поведении наполненной полимерной системы при повышенных температурах.

В наполненной полимерной системе, содержащей дисульфид молибдена, протекают в основном химические реакции, приводящие к снижению молекулярного веса полимера. Последнее, в свою очередь, приводит к снижению термической стабильности наполненной системы по сравнению с чистым полимером. Протекание этих реакций в процессе высокотемпературной переработки обусловливает наличие низких физико-механических показателей материалов.

Использование в качестве наполнителя смеси дисульфида молибдена и меди, как мы могли видеть на рис. 2, позволяет получить более термически стабильную наполненную систему. Это обусловлено тем, что при низких температурах (до $\sim 375-400^\circ$) медь выступает в роли стабилизатора. Стабилизирующее действие меди, вероятно, выражается, с одной стороны, во взаимодействии свободных радикалов, образующихся при термическом распаде полиарилата Ф-2, приводящем в конечном итоге к получению связей типа



с другой стороны, при термической деструкции на воздухе медь может играть роль и ингибитора окисления.

Анализ полученных результатов исследований как полимерной системы в целом, так и модельных соединений, показал, что термическая устойчивость наполненных полимерных систем на основе полиарилата Ф-2 определяется взаимодействием наполнителей с функциональными группами полимера, характер которого зависит от химической природы наполнителей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, С. В. Виноградова, Механика полимеров, 1970, 481.
2. И. А. Грибова, В. В. Коршак, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А12, 2408, 1970.
3. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, А. В. Виноградов, Сб. Теория трения, износа и смазки, Ташкент, 1975, стр. 7.
4. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. В. Виноградов, С. А. Павлова, А. П. Краснов, Д. Я. Цвяник, Б. В. Лошкин, Я. В. Генин, И. Д. Гладышев, И. П. Лапутина, Механика полимеров, 1976, 19.
5. В. А. Белый, А. И. Свириденок, М. И. Петроковец, В. Г. Савкин, Трение и износ материалов на основе полимеров, гл. 8, «Наука и техника», 1976, стр. 432.
6. И. В. Журавлева, Диссертация, 1966.
7. Г. П. Гладышев, К. З. Гумаргалиева, Ц. И. Севостьянов, О. А. Шустрова, Высокомолек. соед., Б17, 862, 1975.