

УДК 541.64:539.3:543.51

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАПОЛНЕННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ФЕНОЛФТАЛЕИНФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА
И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ
И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ МЕТОДОМ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

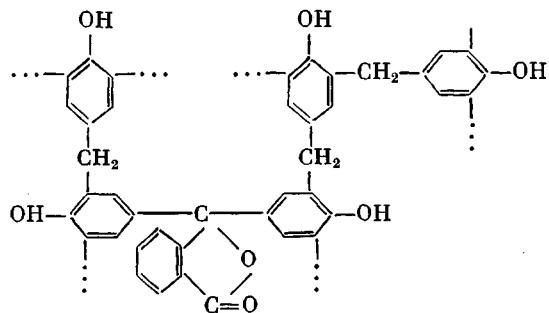
*Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П.,
Некрасов Ю. С., Мазаева И. С., Бадаева М. М.,
Сергеев В. А., Шитиков В. К.*

С помощью методов масс-спектрометрии и гель – золь-анализа исследовано поведение фенолфталеинфенолформальдегидного полимера при трении наполненной дисульфидом молибдена полимерной системы. Показано, что в процессе трения при 100° происходит активные изменения в фенолфталеиновых и дифенилметановых фрагментах полимерной сетки; трение при 200° сопровождается в основном изменениями в дифенилметановых фрагментах. Выше температуры 220° в зоне фрикционного взаимодействия в полимерном связующем развиваются термоокислительные деструкционные процессы.

Ранее [1] при исследовании поведения при трении наполненных систем на основе термопластичных полимеров было показано, что в зависимости от природы наполнителя и условий испытаний в поверхностных пленках протекают различные физико-химические превращения, оказывавшие существенное влияние на антифрикционные свойства и износостойкость материалов.

В настоящее время при разработке антифрикционных пластмасс широко используются термореактивные полимеры. В связи с этим представляло интерес исследование физико-химических изменений этих полимеров в поверхностных пленках в процессе термофрикционных испытаний с целью создания износостойких материалов.

В качестве объекта исследования была выбрана наполненная система на основе промышленного фенолфталеинфенолформальдегидного олигомера резольного типа ФФ-40 [2] и дисульфида молибдена при соотношении 30 : 70 вес. % соответственно. Наличие в структуре отверженного полимера



наряду с диоксидифенилметановыми фенолфталеиновыми фрагментами обуславливает его более высокую термостойкость и лучшие физико-механические свойства по сравнению с фенолформальдегидными полимерами [2].

Известные методы исследования свойств полимеров (определение ММ, ИК-спектроскопия, рентгенография) не могли быть использованы в данной работе в связи со сложной структурой полимера, его аморфностью, присутствием неорганического наполнителя. Поэтому нам представлялось целесообразным использовать для анализа поверхностных пленок метод масс-спектрометрии.

Образцы для испытаний (втулки $\varnothing 22 \times 12 \text{ мм}$) изготавливали методом компрессионного прессования при температуре 220° и выдержке 1 мин/мм толщины образца. Исследование антифрикционных свойств проводили на машине торцевого трения типа И-47 при скорости скольжения 2 м/с, нагрузке 2 кГ/см² по стали 3Х13. Для

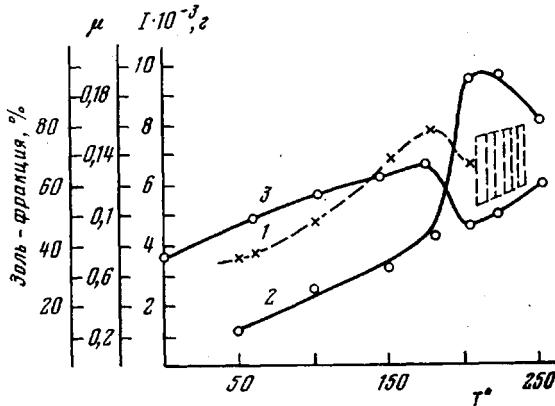


Рис. 1. Влияние температуры на коэффициент трения μ (1), износ I (2) и содержание золь-фракций, экстрагированной из поверхностных пленок (3) образцов на основе фенолфталеин-фенолформальдегидного полимера ФФ-40 и дисульфида молибдена

дальнейших исследований использовали тонкие поверхностные пленки, образовавшиеся на образце антифрикционной пластмассы после трения в течение 1 часа. Растворимую фракцию из этих продуктов отделяли в аппарате Сокслетта при экстрагировании ацетоном в течение 6 час.

Для проведения масс-спектрометрических исследований часть поверхностной пленки в количестве $(2 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ г}$ помещали в кварцевую ампулу и вводили непосредственно в ионизационную камеру прибора АЕІ MS-30. Спектры снимали в интервале температур $25-400^\circ$ через $25-50^\circ$ и выдержке при каждой температуре в течение 2-5 мин. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Регистрацию и обработку масс-спектров проводили в режиме «online» с использованием системы обработки данных DS-50 на базе ЭВМ «Nova 2110». В качестве соединений, моделирующих основные фрагменты полимерной сетки, использовали фенолфталеин (т. пл. 261°) и диоксидифенилметан (т. пл. 160°).

В отличие от проводившихся ранее масс-спектрометрических исследований [3], в которых определялись только низкомолекулярные (с массами не выше 130 а.е.м.) продукты разложения, нами изучен весь набор образующихся фрагментов в диапазоне массовых чисел до 700 а.е.м.

Результаты термофрикционных испытаний (рис. 1) наполненной полимерной системы $\text{ФФ}-40 \pm \text{MoS}_2$ и анализ содержания золь-фракции полимера, извлеченного из поверхностных слоев до и после трения, свидетельствуют о наличии трех температурных зон при трении образца.

Первая зона, характеризующаяся постепенным возрастанием величин износа, коэффициента трения материала, а также увеличением содержания золь-фракции ограничена верхней температурой 175° .

Во второй зоне трения (от 175 до 220°) наблюдается значительное увеличение износа, некоторое снижение коэффициента трения и уменьшение содержания золь-фракции.

В третьей зоне трения (выше температуры 220°) наблюдается привес испытуемого образца, нестабильное трение и увеличение содержания золь-фракции.

Наличие трех зон, по-видимому, связано с изменением структуры поверхности слоя образца, что должно было отразиться на составе продуктов, выделяющихся из материала.

В связи с этим, были изучены масс-спектры поверхностных слоев материала после трения при трех температурах: 100, 200 и 250°.

Масс-спектры полимера и поверхностных слоев наполненной системы до и после трения при 100 и 200° идентичны по массам, но отличаются интенсивностями отдельных пиков. Анализ этих данных, а также масс-спектров фенолфталеина и диоксидифенилметана, моделирующих основные

Таблица 1
Масс-спектры модельных соединений

m/e	Структура	Содержание фрагментов (% к сумме интенсивностей основных ионов) для	
		фенолфталеина	диоксидифенилметана
318		6,8	-
274		46,8	-
225		31,5	-
200		-	39,2
121		10,7	-
107		-	47,1
94		4,2	10,0
78		-	3,7

Фрагменты полимера (табл. 1), позволил установить состав продуктов. Это фенолфталеин (*m/e* 318, 274, 273, 257, 225, 181), диоксидифенилметан (*m/e* 200, 107, 94, 78), фенол (*m/e* 94), бензол (*m/e* 78, 77, 51), CO₂ (*m/e* 44), а также другие остатки полимерной молекулы, образующиеся при термодеструкции поверхностных слоев: декарбоксилированный фенолфталеин (*m/e* 274), остаток крезола (*m/e* 107) и остаток бензойной кислоты (*m/e* 121).

Полученные данные позволяют проследить распад каждого из основных фрагментов полимерной сетки (фенолфталеинового и диоксидифенилметанового) по накоплению основных ионов с *m/e* 274 и с *m/e* 107 и 200, с ростом температуры. Косвенно это же может прослеживаться по температурному ходу накопления ионов фенола (*m/e* 94), способного выделяться при распаде каждого из этих фрагментов.

Как видно из данных масс-спектрометрического анализа полимера ФФ-40 (рис. 2), максимальное выделение продуктов, связанное с распадом диоксидифенилметанового фрагмента (*m/e* 200, 107, 94), наблюдается при температуре 275°, а фенолфталеинового (*m/e* 274) — при температуре 325°, причем, температура появления ионов с *m/e* 274 совпадает с температурой (275°) максимального выхода ионов с *m/e* 200, 107, 94, что может свидетельствовать о большей устойчивости в условиях термической деструкции

фенолфталеиновых фрагментов полимерной сетки по сравнению с диокси-дифенилметановыми. О распаде каждого из фрагментов структуры полимерного связующего может свидетельствовать также и характер выделения фенола. При температурах от 70 до 275° его выделение можно объяснить преимущественным разложением дифенилметановых фрагментов, а при 325° и выше — фенолфталеиновых. Полученные результаты позволяют оценить процесс разложения полимерной сетки не только общим температурным ходом выделения некоторых масс, но и более подробно: при двух характерных температурах 275 и 325°.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, в ненаполненном фенолфталеинфенолформальдегидном полимере при температуре масс-спектро-

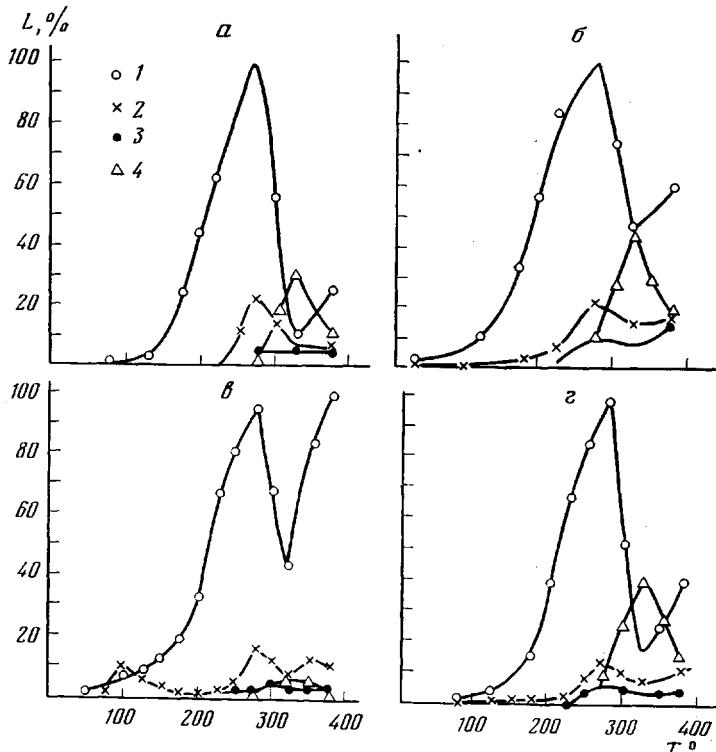


Рис. 2. Влияние температуры на распад диоксидифенилметановых и фенолфталеиновых фрагментов для полимера ФФ-40 (а) и образца, наполненного дисульфидом молибдена до (б) и после трения при 100 (в) и 200° (г); $m/e=94$ (1), 107 (2), 200 (3) и 274 (4)

метрического анализа 275° происходит выделение только ионов (m/e 200, 107), образующихся при распаде дифенилметановых связей, а при 325° — преимущественно (84,2%) ионов с m/e 318, 274, 225, характерных для распада фенолфталеиновых фрагментов полимера.

Введение наполнителя MoS_2 приводит к появлению в продуктах деструкции полимера фенолфталеиновых фрагментов уже при 275° (~20%). При температуре 325 их количество уменьшается по сравнению с ненаполненным образцом, причем процесс сопровождается увеличением в массспектре фенола (с 8,8 до 36,5%), что, вероятно, связано с более глубоким распадом фенолфталеиновых фрагментов в присутствии наполнителя MoS_2 . Содержание дифенилметановых фрагментов (m/e 200, 107, 78) изменяется при этом незначительно.

Вышеприведенные данные позволили перейти к изучению поверхностных слоев после трения наполненных образцов с целью выяснения влия-

ния температуры на характер трибохимических изменений структуры полимера ФФ-40.

Как свидетельствуют данные, полученные после трения при 100° (рис. 1), в полимерном связующем протекают деструктивные процессы, в результате чего значительно возрастает (с 37 до 60%) количество растворимой фракции полимера. Из результатов масс-спектрометрического анализа (рис. 2, *в*) поверхностной пленки после трения в тех же условиях видно, что на кривой выделения ионов с *m/e* 107 наблюдается максимум при температуре 100°, что может свидетельствовать о появлении крезола

Таблица 2
Результаты масс-спектрометрического анализа системы ФФ-40 + MoS₂
до и после трения

Фрагмент полимера	<i>m/e</i>	Содержание фрагментов (% к сумме интенсивностей основных ионов) при температуре максимального выделения основных ионов, °C							
		275				325			
		ФФ-40 + MoS ₂		ФФ-40 + MoS ₂		ФФ-40		ФФ-40 + MoS ₂	
		ФФ-40	до трения	трение, 100°	трение, 200°	ФФ-40	до трения	трение, 100°	трение, 200°
Фенолфталеиновый	318	0,2	0,4	—	0,5	1,9	2,8	0,9	4,3
	274	—	8,6	0,3	5,6	35,2	27,4	—	33,2
	225	—	6,3	1,5	0,1	32,9	15,1	4,4	19,4
	121	1,7	4,1	—	3,1	14,2	6,3	2,5	5,6
	Суммарное содержание	1,9	19,4	1,8	9,3	84,2	51,6	7,8	62,5
Диоксидифенилметановый	200	3,1	7,1	0,9	4,4	3,6	5,6	1,6	6,1
	107	14,5	7,5	13,0	5,3	1,8	4,7	11,6	7,2
	78	2,7	1,4	—	0,4	1,6	1,6	—	2,1
	Суммарное содержание	19,8	16,0	13,9	10,1	7,0	11,9	13,2	15,4
Фенол	94	78,3	64,6	84,3	80,6	8,8	36,5	79,0	22,2

в продуктах трения. Как видно из табл. 2, при температуре масс-спектрометрического анализа 275° уменьшается содержание диоксидифенилметана (*m/e* 200) и возрастает содержание фенола по сравнению с содержанием этих продуктов в образце, не подвергшемся трению. При температуре 325° наблюдается небольшое (7,8%) содержание ионов распада фенолфталеиновых фрагментов и преобладание фенола (79%).

Эти результаты свидетельствуют о том, что в процессе трения при 100° происходят активные деструктивные процессы по дифенилметановым и фенолфталеиновым фрагментам полимерной сетки, приводящие к увеличению золь-фракции (рис. 1) за счет появления низкомолекулярных продуктов.

При температуре трения 200° (рис. 1) количество растворимой фракции в поверхностных слоях составляет 47% и лишь немногим превышает количество золь-фракции в исходном образце (37%). Масс-спектр этого образца при температуре 275° показывает (табл. 2), что по сравнению с исходным образцом содержание фенола увеличивается, а диоксидифенилметана — уменьшается, что, вероятно, может свидетельствовать о деструкции, прошедшей по метиленовым связям дифенилметановых фрагментов полимера. При температуре масс-спектрометрического анализа 325°, характеризующей, в основном, деструкцию фенолфталеиновых фрагментов, содержание фенола заметно уменьшается, по сравнению с образцом

до трения (с 36,5 до 22,2%), а содержание фенолфталеиновых фрагментов увеличивается (с 51,6 до 62,5%).

Полученные данные могут свидетельствовать о том, что (в отличие от испытаний при 100°) трение при 200° приводит к ослаблению процесса механодеструкции полимерной структуры. Это связано, вероятно, с усилением подвижности полимерной сетки при этой температуре. Наблюдаемые изменения в дифенилметановых фрагментах обусловлены, по-видимому, их меньшей термической стабильностью по сравнению с фенолфталеиновыми, а также процессами доотверждения.

Масс-спектрометрический анализ продуктов после трения при 250° показал практически полное отсутствие ионов с m/e 318, 274, 200, наличие большого количества ионов окисленных структур типа $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (m/e 149—46,6%) фенола (48,1%), бензола (5,3%) и CO_2 . Вероятно, при температуре трения 250° в системе ФФ-40+ MoS_2 резко активизируются окислительные процессы, чему может благоприятствовать легкая сорбция кислорода на MoS_2 [4].

Этот процесс вновь приводит, как видно из рис. 1, к увеличению содержания растворимой части в поверхностных слоях, однако в данном случае не только за счет механодеструкции, но и за счет термоокислительных процессов при трении. Окислительные процессы, протекающие в системе ФФ-40+ MoS_2 , значительно ухудшают антифрикционные свойства материала, приводя к нестабильному характеру трения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Грибова, С. А. Павлова, А. В. Виноградов, А. Н. Чумаевская, Л. В. Дубровина, А. П. Краснов, В. А. Хомутов, В. В. Коршак, Механика полимеров, 1974, 634.
2. W. K. Schitikow, B. A. Kisseljew, W. N. Stepanowa, W. W. Trofimenko, W. W. Korschak, Plaste und Kautschuk, 21, 734, 1974.
3. G. P. Shulman, H. W. Lochte, J. Appl. Polymer Sci., 10, 619, 1966.
4. А. Н. Зеликман, Молибден, «Металлургия», 1970, 22.

MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF FILLED POLYMER SYSTEMS ON THE BASIS OF PHENOLPHTHALEINE-PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMER AND MOLIBDENE DISULFIDE UNDER THERMAL AND MECHANICAL ACTION

Korshak V. V., Gribova I. A., Krasnov A. P., Nekrasov Yu. S.,
Mazaeva I. S., Badaeva M. M., Sergeev V. A., Shitikov V. K.

Summary

The friction behaviour of phenolphthaleine-phenolformaldehyde polymer filled with molybdenum disulfide has been studied by mass-spectrometry and gel-sol analysis. It was shown that at the friction at 100° the significant changes in phenolphthaleine and di-phenylmethane fragments of polymer network take place. The friction at 200° leads mainly to the changes in diphenylmethane fragments. Above 220° the thermooxidative degradation starts.