

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1980

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

*Коршак В. В., Сергеев В. А., Грибоева И. А.,
Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Колосова Т. А.,
Неделькин В. И., Егоров А. М., Юнников В. В.*

Методом хроматографического анализа летучих продуктов исследованы термические свойства композиций состава 40% полифениленсульффида (ПФС) и 60% графита или дисульфида молибдена в сравнении с термическими свойствами ненаполненного ПФС и наполнителей в вакууме и в атмосфере сухого чистого кислорода. Показано, что в наполненном ПФС термоокислительные процессы протекают гораздо интенсивнее, чем в ненаполненном. Предположено, что основной причиной «активности» антифрикционных наполнителей по отношению к ПФС является взаимодействие ПФС с кислородом, адсорбированным на поверхности наполнителя. Кроме того, для системы с дисульфидом молибдена вероятно и взаимодействие иной химической природы.

Для создания материалов на основе полифениленсульффида (ПФС) исходный линейный полимер термообрабатывают на воздухе до переработки в изделие. При этом полимер в результате сложных деструктивно-структуропод会影响到ющих процессов претерпевает структурные изменения: от линейного до разветвленного и частично спирального полимера, механическая прочность и теплостойкость которого увеличиваются [1].

При разработке антифрикционных самосмазывающихся пластмасс на основе ПФС термообработка проводится в присутствии антифрикционных наполнителей, что поставило задачу исследовать влияние антифрикционных наполнителей на термические свойства ПФС.

Исследование термообработанных образцов было весьма затруднительным вследствие потери полимером растворимости после термообработки. Поэтому основным методом исследования в работе служил хроматографический анализ летучих продуктов термического и термоокислительного распада по методике работы [2].

Исследовали линейный ПФС общей формулы $\text{Cl}-\left[\text{---}\text{S}\text{---}\right]_n-\text{---}$ и антифрикционные наполнители (графит и дисульфид молибдена) и композиции состава 40% ПФС и 60% графита или дисульфида молибдена.

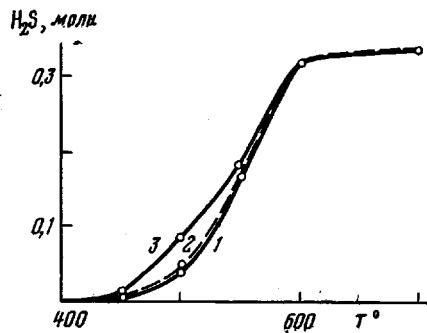
ПФС получали реакцией поликонденсации *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия в N-метилпирролидоне-2; молекулярный вес полимера, определенный по концевым группам, составлял 2700.

Композиции готовили методом сухого смешения на лабораторной вибромельнице. Хроматографический анализ газофазных продуктов проводили на хроматографе марки ЛХМ-8Д с использованием ампул и дозировочной петли по методике работы [2].

Исходные соединения в виде порошка подвергали термическому воздействию в широком диапазоне температур 300–700° через каждые 50° в вакууме и атмосфере сухого чистого кислорода; выделяющиеся при этом газофазные продукты анализировали на хроматографе. В приведенных данных (рис. 1–4) количества выделяющихся летучих выражены в моль газа/осново-моль ПФС.

Основным летучим продуктом термолиза ПФС в вакууме является сероводород. Как видно из рис. 1, присутствие в композиции графита при проведении термодеструкции в вакууме не влияет ни на температуру начала образования H_2S , ни на его количество. В случае композиции с дисульфидом молибдена при температурах 450–550° выделяется несколько больше сероводорода, чем в случае ненаполненного ПФС. Известно, что дисульфид молибдена при нагревании в вакууме выделяет элементарную серу [3]. Вероятно, сера, образуемая дисульфидом молибдена, взаимодействует с водородом в условиях термолиза, что приводит к выделению боль-

Рис. 1. Зависимость количества сероводорода, выделяющегося за 1 час при термодеструкции в вакууме, от температуры: 1 – ПФС; 2 – 40% ПФС и 60% графита; 3 – 40% ПФС и 60% MoS_2



шего количества сероводорода композицией с дисульфидом молибдена. При более высоких температурах, когда сера быстро улетучивается из горячей зоны, разница в количестве сероводорода исчезает.

При проведении термоокисления ПФС (давление кислорода 244 torr) в качестве основных летучих продуктов были обнаружены как двуокись серы SO_2 , так и окислы углерода CO_2 , CO и COS . Как видно из рис. 2, а, ПФС в условиях эксперимента уже с 350° выделяет SO_2 , которая образуется при термоокислительном воздействии на сульфидные мостики цепи ПФС.

На рис. 2 количества летучих, выделяемых наполнителями, отнесены к молю ПФС, как если бы этот наполнитель присутствовал в композиции в количестве 60 вес.% Пунктиром показаны кривые, рассчитанные для композиций как сумма вкладов отдельных компонентов для случаев, когда окислы образуют и полимер, и наполнитель.

Однако термоокисление ПФС сопровождается также образованием во всем диапазоне исследуемых температур CO_2 и CO (рис. 2, б) и с 450° – небольших количеств COS (рис. 2, в), что свидетельствует о разрушении ароматической части полимерной цепи. Наблюдаемое образование небольших количеств CO_2 и CO при температурах ниже 400°, вероятно, является следствием того, что окисление ароматических ядер у ПФС происходит не только при температурах выше 400°, но и при более низких температурах, что не противоречит литературным данным о термоокислительной деструкции органических высокотермостойких полимеров [4].

При проведении термоокисления композиций в тех же условиях было обнаружено, что наполненные системы выделяют те же окислы, что и ненаполненный ПФС. Однако количественное сопоставление летучих, выделяемых композициями и ненаполненным ПФС, показало, что в присутствии наполнителей во всем исследуемом диапазоне температур выделяется гораздо больше как SO_2 (рис. 2, а), так и CO_2 и CO (рис. 2, б). Следует заметить, что наполнители в условиях опыта тоже окисляются: графит – с образованием окислов углерода, а дисульфид молибдена – с образованием SO_2 . Однако композиция с графитом образует гораздо больше CO_2 и CO , чем следовало бы ожидать с учетом вклада графита (рис. 2, б, пунктирная кривая); о вкладе MoS_2 в окисление композиции будет сказано ниже.

Таким образом, в композиции с наполнителями ПФС окисляется гораздо более интенсивно, чем в отсутствие наполнителей. Вероятно, причина более глубокого окисления ПФС заключается в наличии большого количества наполнителя с развитой поверхностью, способной адсорбировать кислород.

Была определена зависимость количества выделяющихся окислов от концентрации (давления) кислорода в системе и от содержания наполнителя в композиции.

Количество SO_2 , CO_2 и CO , образуемых при 450° системами, наполненными как графитом, так и MoS_2 , возрастает с увеличением концентрации

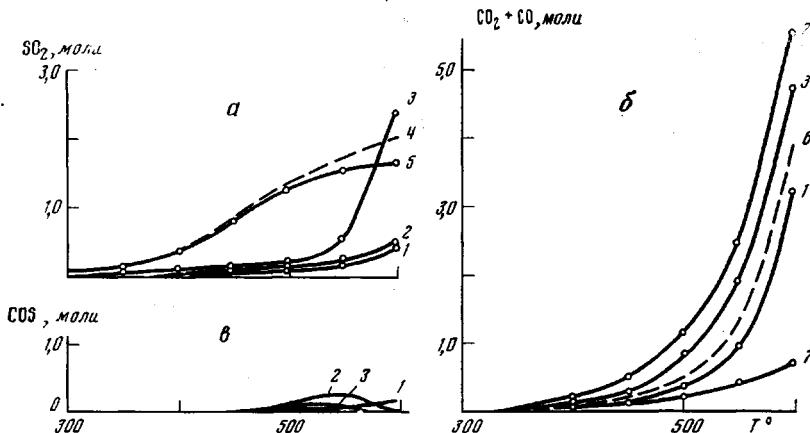


Рис. 2. Зависимость количества летучих продуктов термоокисления, выделяющихся за 1 час, от температуры:

1 — ПФС, 2 — 40% ПФС и 60% графита, 3, 4 — 40% ПФС и 60% MoS_2 (3 — эксперимент, 4 — расчет), 5 — MoS_2 , 6 — 40% ПФС и 60% графита (расчет), 7 — графит

кислорода (рис. 3), в то время как в случае ненаполненного ПФС оно достигает определенного предела при концентрации кислорода 1,5—2,0 моль/осново-моль ПФС [5].

Увеличение содержания наполнителя (как графита, так и дисульфида молибдена), особенно в случае высокого наполнения (более 60%), приводит к углублению термоокисления ПФС, что наглядно прослеживается по количеству летучих, образуемых лишь полимером, а именно окислов углерода (для композиции с дисульфидом молибдена) и двуокиси серы (для композиции с графитом) (рис. 4).

Итак, вышеописанные данные свидетельствуют в пользу предположения о том, что основной причиной сильного влияния наполнителя на термоокисление ПФС является наличие его развитой поверхности с адсорбированным на ней кислородом. Вероятно, в этой системе и инициируется окисление, которое далее развивается более энергично благодаря взаимодействию с кислородом атмосферы, чем в ненаполненном ПФС. Из литературных источников известно, что взаимодействие дисульфида молибдена с кислородом начинается с активной хемосорбции его на поверхности наполнителя [6]. По способности адсорбировать кислород графит аналогичен дисульфиду молибдена. Увеличивая количество адсорбционного кислорода путем повышения его давления или содержания наполнителя в композиции, можно в значительной мере усилить термоокисление ПФС.

Однако влияние дисульфида молибдена на термоокисление ПФС является более сложным, чем влияние графита. Об этом свидетельствует сопоставление количества двуокиси серы, выделяемой ПФС, дисульфидом молибдена и композицией с MoS_2 при температурах 300—600° (давление кислорода 244 torr). Из рис. 2, а видно, что начиная с 350° происходит

интенсивное окисление дисульфида молибдена с образованием большого количества SO_2 . Для композиции ПФС с дисульфидом молибдена наблюдаются две температурные области выделения SO_2 . В интервале температур 300–550° количество образующегося SO_2 гораздо меньше, чем следовало бы ожидать по сумме вкладов ПФС и дисульфида молибдена.

Взаимное влияние полифениленсульфида и MoS_2 , по-видимому, обусловлено тем, что полимер, подвергаясь воздействию адсорбированного на поверхности наполнителя кислорода, в первую очередь защищает дисульфид молибдена от окисления. Кроме того, возможно взаимодействие ПФС с элементарной серой [7, 8], которая в свою очередь может образовывать при окислении дисульфида молибдена, что препятствует выделению двуокиси серы.

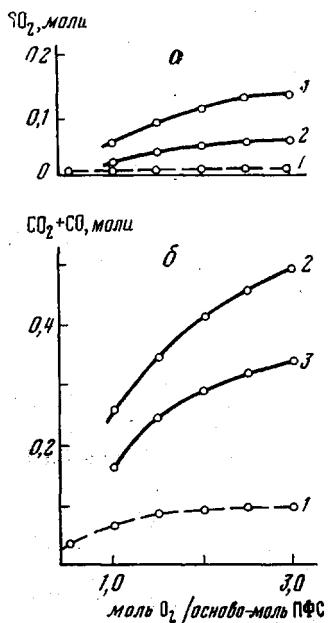


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества летучих продуктов термоокисления, выделяющихся за 1 час при 450°, от концентрации кислорода: 1 – ПФС, 2 – 40% ПФС и 60% графита; 3 – 40% ПФС и 60% MoS_2

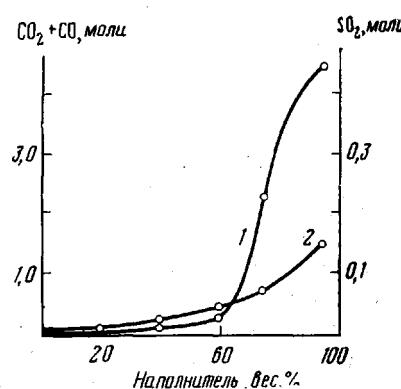


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость количества летучих продуктов термоокисления, выделяющихся за 1 час при 450°, от состава композиций:

1 – $\text{CO}_2 + \text{CO}$, выделяемые композицией с MoS_2 ; 2 – SO_2 , выделяемая композицией с графитом

Известно также большое число комплексных соединений производных молибдена с органическими серосодержащими соединениями [9]. Количество SO_2 , выделяемое композицией при температурах выше 550° (рис. 2, а), больше, чем следовало ожидать по сумме вкладов инградиентов. Это может быть обусловлено интенсивным термоокислительным распадом структур, образующихся при участии наполнителя.

Таким образом, на основании исследований, проведенных в данной работе, можно полагать, что основной причиной «активности» наполнителей по отношению к ПФС в формировании антифрикционной системы при термообработке является взаимодействие ПФС с кислородом, адсорбированным на поверхности наполнителя. Кроме того, для системы с дисульфидом молибдена вероятно и взаимодействие иной химической природы.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Кемеровское научно-производственное объединение «Карболит»

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А19, 1298, 1977.
2. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., А17, 2813, 1975.
3. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин, Молибден и вольфрам, «Наука», 1968, стр. 28.
4. Б. М. Коварская, А. Б. Блюменфельд, И. И. Левантовская, Термическая стабильность гетероцепных полимеров, «Химия», 1977, 195.
5. В. Б. Гавалян, В. И. Неделькин, И. В. Журавлева, С.-С. А. Павлова, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., Б20, 768, 1978.
6. А. В. Быстриков, П. Ю. Бугаин, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 416.
7. R. W. Lown, W. K. Carrington, J. Polymer Sci., 41, 138, 1959.
8. Пат США № 3458486, 1969.
9. S. G. Gansheimer, Angew. Chemie, 69, 523, 1957.

ON THE INFLUENCE OF ANTIFRICTION FILLERS ON THERMAL PROPERTIES OF POLYPHENYLENESULFIDE

*Korshak V.V., Sergeev V.A., Gribova I.A., Pavlova S.-S.A.,
Zhuravlyova I.V., Kolosova T.A., Nedel'kin V.I., Yegorov A.M.,
Yunnikov V.V.*

Summary

The method of chromatography analysis of volatiles has been used to study thermal properties of the compositions: 40% polyphenylenesulfide and 60% graphite, or molibdene disulfide in comparison with the thermal properties of non-filled polyphenylenesulfide in vacuum and in atmosphere of dry pure oxygene. It was shown that in the filled polyphenylene sulfide the thermooxidation processes proceed more intensively than in non-filled one. It was ascertained that the principal cause of the anti-friction filler «activity» in relation to polyphenylenesulfide is an interaction of that with oxygen adsorbed on filler surface. Besides, for the system with molibdene disulfide an interaction of another chemical nature is probable.
