

УДК 541.64:546.784

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ – ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА – НА МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА ПОЛИАРИЛАТА ДВ

© 1994 г. Г. Ф. Зюзина, Н. К. Виноградова, И. А. Грибова, А. П. Краснов

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

Поступила в редакцию 02.10.93 г.

Установлено влияние наполнителя на механизм первичной деструкции полиарилата ДВ. Малые добавки наполнителя (до 5 мас. %) практически не оказывают влияния на механизм термораспада полиарилата. При увеличении содержания MoS_2 в композиции до 15 мас. % наблюдается ингибирование наполнителем процессов разложения полиарилата ДВ как по радикальному, так и по гидролитическому механизмам. В системе 75 полиарилата ДВ + 25 MoS_2 одновременно с ингибирующим воздействием наполнителя на процесс распада полиарилата по сложнозэфирной связи наблюдается существенная активация распада подимера по изопропилиденовой группировке. Влияние наполнителя на термостабильность полиарилата можно объяснить образованием в системе полиарилат ДВ– MoS_2 координационной связи.

Известно, что характер деструктивных процессов, протекающих при формировании изделий из термопластов, в значительной степени определяет свойства материала, а выявление преобладающего направления деструкции позволяет прогнозировать эти свойства.

В связи с тем, что антифрикционные пластмассы являются как правило наполненными полимерными системами, перерабатываемыми методами литья под давлением и литьевого прессования в условиях одновременного термо- и механовоздействия, представляло значительный интерес оценить характер химических процессов, протекающих в наполненных полимерных системах при переработке, и их отличие от механизма обычного термораспада смесей того же состава. Указанную оценку проводили на примере литьевых образцов на основе сложного полиэфира-полиарилата ДВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиарилат ДВ [1], используемый в настоящей работе, имел $M = 4.3 \times 10^4$, его характеристическая вязкость, измеренная в тетрахлорэтане при 25°C составляла 0.98 дл/г. В качестве наполнителя был выбран дисульфид молибдена MoS_2 , широко применяющийся для получения антифрикционных пластмасс [2].

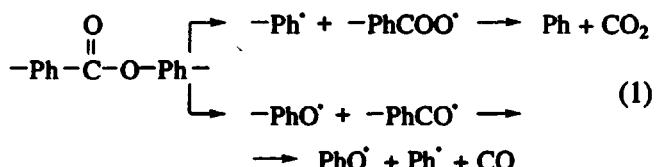
Для исследования влияния количества наполнителя на термические свойства материала были приготовлены смеси при соотношении полиарилат ДВ : MoS_2 , равном 95 : 5, 85 : 15, 75 : 25 мас. %. Переработку осуществляли методом литьевого прессования при 290°C, времени выдержки 6 мин и удельном давлении 150 МПа. Термические свойства образцов исследовали с помощью дифрактометра системы МОМ на воздухе при скорости

подъема температуры 5 град/мин. Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе ЛХМ-8М, газ-носитель аргон, колонки с углем (CO , CH_4) и Поропаком Q (CO_2).

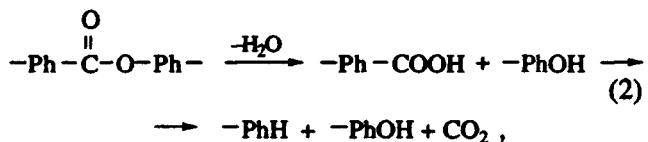
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [3], что термораспад полиарилатов (сложных полизифиров на основе ароматических дикарбоновых кислот и бисфенолов) может протекать в зависимости от условий по двум механизмам – радикальному и гидролитическому. О преобладании того или иного механизма первичной деструкции полиарилата можно судить по соотношению выделившихся CO , CO_2 и фенола с бензолом. В данном случае о характере протекания химических реакций в присутствии наполнителя судили по газовому составу продуктов деструкции в зависимости от соотношения компонентов в системе полиарилат ДВ–Мо S_2 .

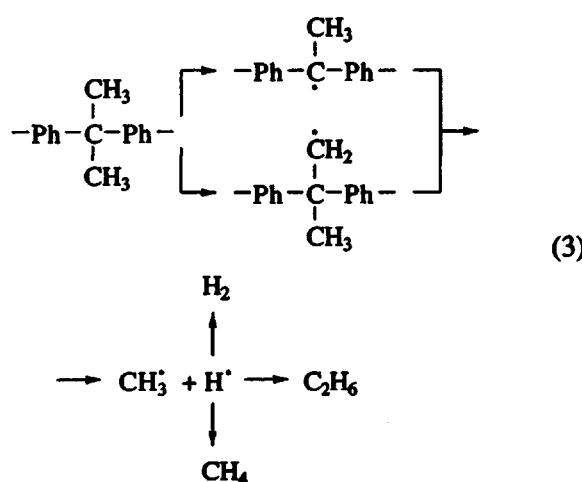
На основании полученных результатов можно полагать, что в полиарилате ДВ идут реакции распада сложноэфирной связи радикального характера по схеме



и гидролитического расщепления сложноэфирной связи



а также происходит деструкция изопропилиденовой группировки дифенилолпропана



Изменение концентрации наполнителя в системе от 5 до 25 мас. % по-разному интенсифицирует эти реакции.

Наличие в смеси с полиарилатом ДВ 5 мас. % MoS_2 практически не влияет на количество выделяющихся при термораспаде CH_4 и H_2 , а также на энергию активации их образования (табл. 1).

С увеличением концентрации MoS_2 до 15 мас. % количество выделившихся CH_4 и H_2 существенно уменьшается с 0.200 до 0.126 моль/осново-моль.

Температура максимума T_{\max}^0 на кривых зависимости количества выделившихся газов от температуры смещается в область более высоких значений, а энергия активации реакции выделения CH_4 несколько возрастает (табл. 1).

При концентрации наполнителя в системе 25 мас. % наблюдается значительное уменьшение энергии активации как для CH_4 , так и H_2 (табл. 1).

Введение 5 мас. % наполнителя в полиарилат ДВ практически не оказывает влияния на общее количество выделившихся окислов углерода, энергию активации их образования и положение максимума температуры (табл. 1).

С увеличением концентрации MoS_2 в системе до 15 мас. % суммарное количество выделившихся окислов углерода уменьшается почти вдвое, энергия активации увеличивается, а максимум T_{\max}^0 перемещается в сторону более высоких температур (табл. 1). При содержании наполнителя в композиции 25 мас. % количество $\text{CO} + \text{CO}_2$ продолжает уменьшаться, одновременно значительно снижается значение энергии активации, а T_{\max}^0 возрастает. Такой характер изменения газового состава продуктов термораспада может происходить при изменении механизма первичной дест-

Таблица 1. Результаты анализа газообразных продуктов деструкции литьевых образцов полиарилата ДВ : MoS_2 при термораспаде в аргоне на термовесах фирмы "Setaram"

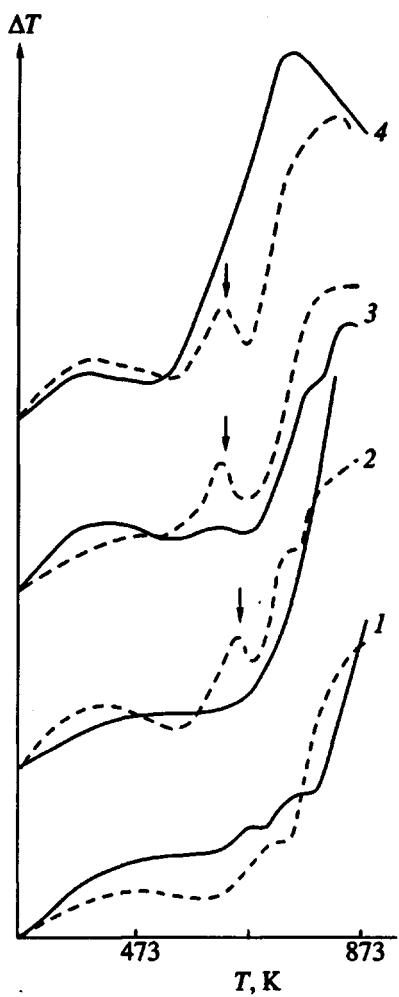
Состав композиции полиарилат ДВ : MoS_2 , мас. %	Газ	c , моль/осново-моль	T_{\max} , К	E , кДж/моль
100 : 0	CH_4	0.20	727	235
95 : 5	CH_4	0.25	726	241
85 : 15	CH_4	0.13	733	263
75 : 25	CH_4	0.16	764	103
100 : 0	H_2	1.22	886	126
95 : 5	H_2	1.20	734	192
85 : 15	H_2	0.74	933	77
75 : 25	H_2	0.64	985	64
100 : 0	CO_2	1.33	724	227
95 : 5	CO_2	1.09	724	199
85 : 15	CO_2	0.59	730	237
75 : 25	CO_2	0.48	734	191
100 : 0	CO	1.25	724	213
95 : 5	CO	1.43	723	209
85 : 15	CO	0.75	729	236
75 : 25	CO	0.34	740	106

рукции полимера в присутствии различных количеств наполнителя.

О преобладании радикального или гидролитического механизмов термораспада полиарилата ДВ можно судить по соотношению выделившихся CO (радикальный процесс) и фенола с бензолом, образующихся при гидролитическом разложении.

Как показали масс-спектрометрические исследования литьевых образцов, введение наполнителя резко уменьшает отношение CO : фенол (табл. 2), определенное из сравнения интенсивностей сигналов с $m/z = 28$ (CO) и $m/z = 94$ (фенол). Учитывая, что полиарилат ДВ и MoS_2 при термообработке могут давать большое количество paramagnитных центров (ПМЦ), а процесс образования CO носит радикальный характер, мы провели определение количества ПМЦ в литьевых образцах, содержащих различное количество наполнителя. Оказалось, что количество ПМЦ в наполненных системах, содержащих 5 и 15 мас. % MoS_2 , снижено по сравнению с чистым полиарилатом ДВ (табл. 3).

Сопоставляя данные масс-спектрометрии, ЭПР-анализа и газового анализа, можно видеть,



Термограммы исходных смесей полиарилата ДВ с дисульфидом молибдена (штриховые линии) и литьевых образцов, полученных из этих смесей (сплошные линии). Условия съемки: на-веска 100 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин на воздухе. Состав композиций поли-арилат ДВ : MoS₂ 100 : 0 (1), 95 : 5 (2), 85 : 15 (3), 75 : 25 мас. % (4).

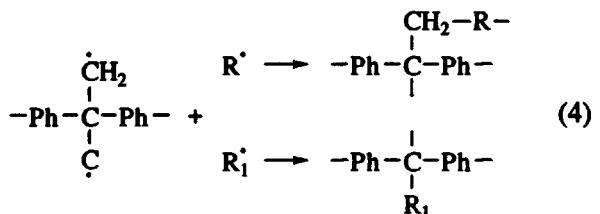
что небольшие количества MoS₂ (5 и 15 мас. %) ингибируют процесс радикальной деструкции полимера как по сложноэфирной связи, так и по изопропилиденовой группировке. Повышение концентрации MoS₂ в материале до 25 мас. % при-

водит к увеличению выделения CH₄ по сравнению с 15 мас. % MoS₂, следовательно, интенсифицируется распад полимера по (3), о чем свидетельствует снижение энергии активации выделения CH₄ и увеличение содержания ПМЦ.

Таким образом, введение MoS₂ в полиарилат действительно оказывает влияние на механизм термической деструкции полимера. При небольшой концентрации MoS₂ (5 - 15 мас. %) наполнитель выступает в роли ингибитора радикальных процессов распада сложноэфирной связи и изопропилиденовой группировки. С увеличением доли MoS₂ в материале от 15 до 25 мас. % заметно активизируется процесс отщепления метильных групп изопропилиденовой группировки дифенилпропана.

Такое изменение механизмов распада полиарилата существенно влияет на структуру полимера. Исследования показали, что при гидролитической деструкции сложноэфирной связи наблюдается резкое снижение ММ полимера до $(1.3 - 1.5) \times 10^4$ и характеристической вязкости до 0.44 - 0.46 дL/g по сравнению с более высокими значениями для чистого полиарилата.

Отрыв метильных групп может приводить к образованию в полимере разветвленных и спицовых структур вследствие рекомбинации радикалов по схеме



Действительно, модельные исследования показали, что при термообработке смеси 75 полиарилата ДВ + 25 MoS₂ образуется самое большое количество гель-фракции (32%), а характеристическая вязкость извлеченного хлороформом полимера составляет 0.8 дL/g, т.е. очень близка к исходному ДВ (табл. 4). Значения ММ и $[\eta]$ полимера, извлеченного из композиции 75 полиарилата ДВ + 25 MoS₂, близки к значениям, измерен-

Таблица 2. Соотношение CO : фенол в литьевых образцах полиарилат ДВ : MoS₂ различного состава (по данным масс-спектрометрии)

Состав композиции поли-арилат ДВ : MoS ₂ , мас. %	Соотношение CO : фенол при различной температуре, К						
	423	473	523	573	623	673	723
100 : 0	1	2.3	3.27	5.27	4.05	3.31	4.47
95 : 5	1	0.74	1.44	1.62	1.43	2.03	2.85
85 : 15	1	1.0	1.9	1.12	1.49	1.49	2.86
75 : 25	1	0.77	0.81	0.69	1.87	1.97	1.0

Таблица 3. Относительное содержание парамагнитных центров в литьевых образцах и энергия связи $3d$ электронов молибдена в зависимости от содержания MoS_2 в композиции

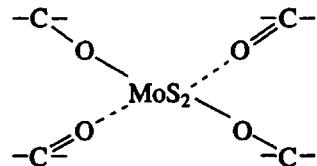
Состав композиции полиарилат ДВ : MoS_2 , мас. %	Относительное содержание ПМЦ в литьевом образце	Энергия связи $3d$ электронов молибдена в литьевом образце, эВ	Хим. сдвиг, эВ
100 : 0	1	—	—
95 : 5	0.8	229.6	1.1
85 : 15	0.07	229.8	1.3
75 : 25	1.74	229.4	0.9
0 : 100	52	228.5	—

ным для чистого литьевого полиарилата ДВ (табл. 4).

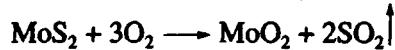
Таким образом, перенос основной реакции деструкции на изопропилиденовую группировку способствует сохранению молекулярной массы полимера.

С увеличением содержания MoS_2 происходит изменение радикальных процессов деструкции полимера. При малых содержаниях наполнитель ингибирует радикальные процессы деструкции сложноэфирной связи и изопропилиденовой группировки дифенилолпропана, и снижение ММ происходит главным образом вследствие гидролитического расщепления сложноэфирной связи. Увеличение содержания MoS_2 до 25 мас. % способствует интенсификации процесса деструкции: наряду с гидролитическим распадом полиарилата ДВ наблюдается также и деструкция изопропилиденовой группировки, в результате чего образуется полимер разветвленной структуры.

Представляло интерес определить механизм взаимодействия полиарилата и MoS_2 . Учитывая, что пик окисления наполнителя, наблюдаемый на кривых ТГА исходных смесей (рисунок), в литьевых образцах отсутствует, было сделано предположение об образовании в системе полиарилат ДВ : MoS_2 новой химической связи. С этой целью использовали метод ЭСХА, при помощи которого было определено отношение Mo : S и изменение энергии $3d$ электронов молибдена в литьевых образцах по сравнению с аналогичными смесями. Оказалось, что с увеличением содержания наполнителя в литьевом образце энергетическое состояние Мо изменяется. Наибольший хим. сдвиг (1.3 эВ) приходится на материал, содержащий 15 мас. % MoS_2 (табл. 3), что может быть связано, с одной стороны, с образованием координационной связи дисульфида молибдена с карбонильной группой сложноэфирной связи полиарилата ДВ, которое возможно за счет свободной d -орбитали Мо



С другой стороны, в смеси полимера с наполнителем при переработке возможно окисление дисульфида молибдена по схеме



В результате этого должно уменьшиться содержание серы в образце. Однако ЭСХА показывает, что исходное соотношение Mo : S = 1.5, практически не изменяется даже у образца 85 полиарилата ДВ + 15 MoS_2 , в котором, как видно из табл. 3, энергетическое состояние молибдена изменилось по сравнению с остальными в наибольшей степени.

Таблица 4. Молекулярно-вязкостные характеристики полиарилата ДВ, извлеченного из литьевых и термообработанных образцов различного состава

Состав композиции полиарилат ДВ : MoS_2 , мас. %	Гель-фракция, %	M_w	[η], дл/г	Гель-фракция, %	[η], дл/г
				литьевые образцы	
100 : 0	0	20000	0.60	13.2	0.6
95 : 5	0	13200	0.44	19	0.79
85 : 15	0	15000	0.46	0	0.67
75 : 25	0	19300	0.59	32	0.79

Таким образом, малые концентрации наполнителя (до 5 мас. %) практически не оказывают влияния на механизм термораспада полиарилата. При увеличении содержания MoS_2 в композиции до 15 мас. % наблюдается ингибиция наполнителем процессов разложения полиарилата ДВ как по радикальному, так и по гидролитическому механизмам.

В системе 75 полиарилата ДВ + 25 MoS_2 , одновременно с ингибирующим воздействием наполнителя на процесс распада полиарилата по сложноэфирной связи наблюдается существенная активация распада полимера по изопропилиденовой группировке.

Наблюдаемое влияние наполнителя на полиарилат можно объяснить образованием в системе полиарилат ДВ– MoS_2 координационной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. А. с. 493119 СССР // Б. И. 1977. № 33.
2. Грибова И.А., Виноградова О.В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 177.
3. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М: Химия, 1983.

Effect of a Filler (Molybdenum Disulfide) on the Mechanism of Thermal Degradation of Polyarylate DV

G. F. Zyuzina, N. K. Vinogradova, I. A. Gribova, and A. P. Krasnov

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

Abstract – A filler effect on the mechanism of primary scission of polyarylate DV was established. Small additions (less than 5 wt %) of a filler show virtually no effect on the mechanism of thermal degradation of polyarylate. With increasing the MoS_2 content in the composite to 15 wt %, the filler inhibits degradation of polyarylate DV both by radical and hydrolytic mechanisms. In the 75 polyarylate DV + 25 MoS_2 system, a substantial activation of the polymer scission at the isopropylidene group is observed along with the inhibiting filler effect on cleavage of the ester bond. The filler effect on the thermal stability of polyarylate can be explained by the formation of coordination bond in the polyarylate DV– MoS_2 system.