

Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов сополимеров, полученных при соотношениях $M_1:M_2=10:90$ (1), 25:75 (2), 50:50 (3), 60:40 (4), 75:25 (5)

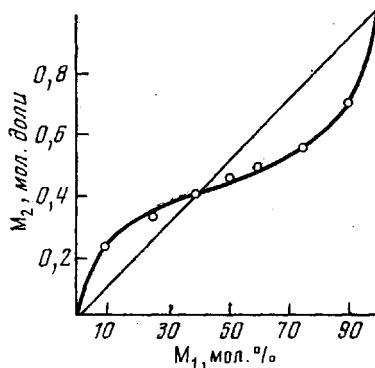


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ТБТМ (M_1) со стиролом

Исследование термостабильности полистирола, полученного полимеризацией стирола в присутствии 1–3% ТБТМ, показало, что начало термического разложения стабилизированного образца наблюдается при 325–330°, а нестабилизированного — при 300°. При этом скорость термоокислительной деструкции меньше для сополимера стирола с ТБТМ.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
17 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, ФАН, 1974.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1974.
3. Н. А. Платэ, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», «Наука», 1971.
4. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 250, 1972.
5. R. Fuoss, J. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 248, 1948.
6. F. R. Mayo, F. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
7. T. Jr. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
8. C. C. Price, J. Polymer Sci., 1, 83, 1946.
9. C. C. Price, Disc. Faraday Soc., 2, 304, 1947.
10. C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.

УДК 541.64:536.4

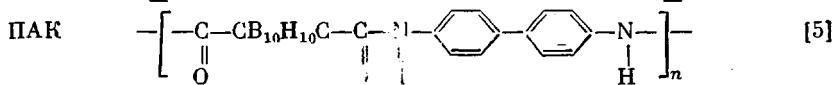
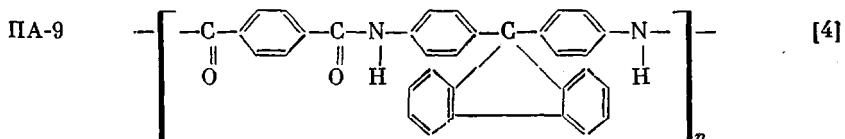
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибова И. А.,
Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л.

К настоящему времени термодеструкция ароматических полиамидов изучена достаточно подробно [1–3] и показано, что наиболее слабым местом макромолекул полиамидов является амидная связь. При этом авторы установили, что амидная связь подвергается как гетеролитическому, так и гомолитическому распадам с выделением значительных количеств окислов углерода.

В настоящей работе исследованы процессы термодеструкции композиций, полученных на основе смесей ароматических полиамидов, поскольку материалы, полимерная основа которых представляет собой такие смеси, обладают рядом практически ценных свойств, и в частности, хорошо перерабатываются в изделия.

Объектами исследования служили композиции на основе ароматического карбового полиамида (ПА-9) и *m*-карборансодержащего полиамида (ПАК)



Содержание ПАК в композициях составляло 3—50 вес.%. Композиции готовили путем растворения полимеров в ДМФ с последующим осаждением в воду. Перед проведением опытов образцы сушили в вакууме при 70°. Содержание влаги в высушанных образцах составляло 1,8—2,0% (по Фишеру). Деструкцию композиций изучали в изотермических условиях: в вакууме, в присутствии насыщенных паров воды, и в среде чистого кислорода (400 тор) в интервале температур 300—500° в течение 1 часа нагревания при каждой температуре с анализом газообразных продуктов распада на хроматографе.

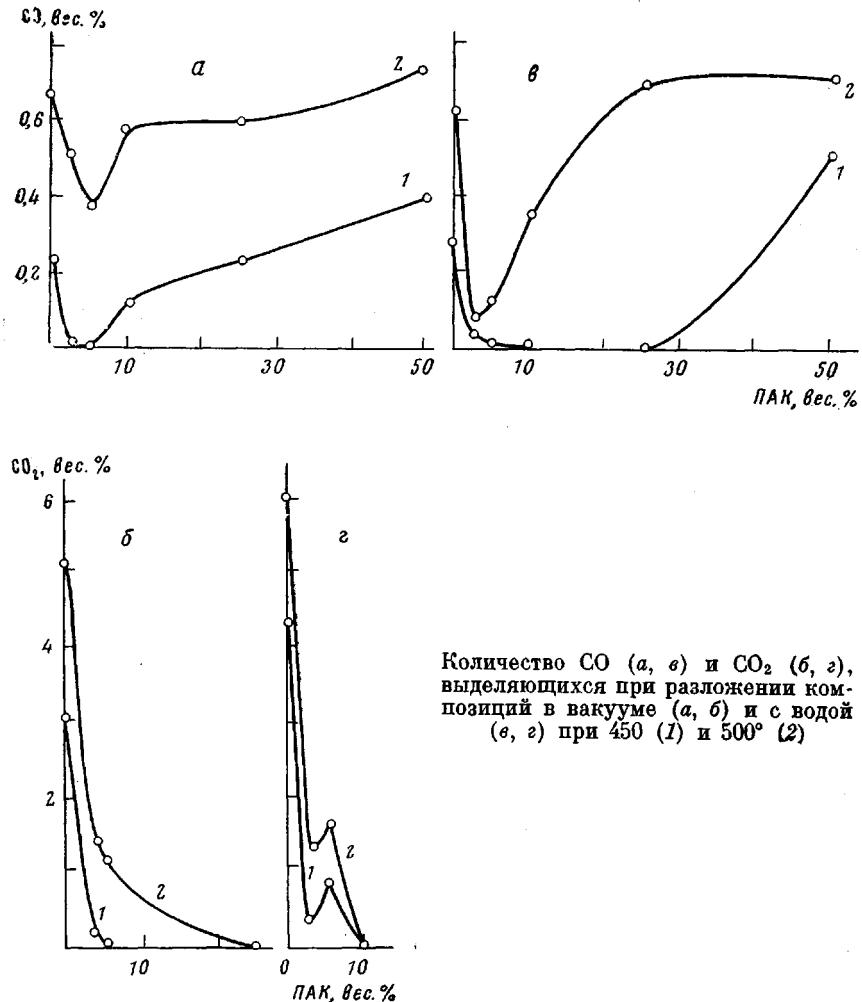
Как показали результаты исследований, основными газообразными продуктами деструкции композиций в вакууме являются окислы углерода, водород и незначительное количество метана. Из таблицы видно, что композиции, содержащие ПАК, не выделяют при нагревании CO₂.

Количество окислов углерода (вес.%), образующееся при разложении композиций

Соотношение ПА-9:ПАК, вес.%	Окис- лы *	Температура, °C								
		в вакууме			с водой			в кислороде		
		400	450	500	400	450	500	300	400	500
100:0	а	0,65	3,05	5,10	2,20	4,40	6,06	0,98	11,40	42,30
	б	—	0,24	0,68	—	0,28	0,61	0,19	2,39	12,67
	в	0,65	3,29	5,78	2,20	4,68	6,67	1,17	13,79	54,97
97:3	а	—	0,12	1,41	—	0,46	1,37	0,47	4,54	32,18
	б	—	следы	0,52	—	0,04	0,06	0,11	1,10	1,96
	в	—	0,12	1,93	—	0,50	1,43	0,58	5,64	34,14
95:5	а	—	—	1,13	—	0,94	1,72	0,72	5,56	35,10
	б	—	0,02	0,37	—	0,02	0,13	0,15	1,10	2,30
	в	—	0,02	1,50	—	0,96	1,85	0,87	6,66	37,40
90:10	а	—	—	0,43	—	—	—	0,92	9,12	10,85
	б	—	0,13	0,58	—	—	0,36	0,13	2,67	4,14
	в	—	0,13	1,01	—	—	0,36	1,03	11,79	14,99
75:25	а	—	—	—	—	—	—	0,48	2,41	3,39
	б	—	0,22	0,59	—	—	0,71	0,37	0,66	3,05
	в	—	0,22	0,59	—	—	0,71	0,85	3,07	7,44
50:50	а	—	—	—	—	—	—	0,33	1,66	2,80
	б	—	0,40	0,73	—	0,53	0,72	0,42	0,58	2,42
	в	—	0,40	0,73	—	0,53	0,72	0,75	2,24	5,22

* а — CO₂, б — CO, в — суммарное количество окислов.

вплоть до 450°, в то время как в его отсутствие двуокись углерода начинает выделяться уже при 350°. Что касается окиси углерода, то ее количество, выделяющееся при разложении композиций, зависит от содержания ПАК; причем минимальное количество CO выделяется при содержании ПАК в количестве 5 вес.% (рисунок, а).



Количество СО (а, в) и СО₂ (б, г), выделяющихся при разложении композиций в вакууме (а, б) и с водой (в, г) при 450 (1) и 500° (2)

Исследование термодеструкции композиций в атмосфере паров воды показало, что вода не оказывает существенного влияния на их разложение. При этом выделение СО в этих условиях имеет характер, сходный с выделением ее при деструкции в вакууме (рисунок, в).

Аналогичный характер выделения СО наблюдался при исследовании деструкции полиирилатов [6]. Авторы показали, что на коксовых остатках полиирилатов протекает реакция превращения СО₂ в СО. Однако, как показали наши исследования, на коксовых остатках полiamидов подобного рода превращения не имеют места.

Мы предположили, что выделение значительных количеств водорода при разложении полiamидокарборанов [7] может способствовать восстановлению СО₂ в СО при высоких температурах. Для проверки возможности протекания этой реакции полiamид ПАК был прогрет с СО₂ при 500°. Параллельно в тех же условиях была проведена термодеструкция ПАК без СО₂. Как показал хроматографический анализ, количество окиси углерода в первом случае составляло 0,80 вес.%, а во втором — лишь 0,07 вес.%, что свидетельствует о реакции восстановления СО₂ в СО водородом, выделяющимся при разложении ПАК. Интересно, что эта реакция, как показывают наши исследования, не протекает в тех же условиях под действием молекулярного водорода, что позволяет предположить,

что восстановление CO_2 в CO происходит под действием атомарного водорода.

Таким образом, некоторое увеличение количества CO , выделяющегося при разложении композиций в области температур 450–500°, связано не с интенсификацией процессов гомолитического распада амидных связей, а с протеканием реакции восстановления CO_2 в CO водородом (рисунок). В пользу этого вывода свидетельствует также уменьшение количества CO_2 , определяемое хроматографическим анализом с увеличением содержания ПАК в композициях (рисунок, б, г). Следовательно, при оценке устойчивости композиций, содержащих полиамидокарбораны, следует принимать во внимание суммарное количество окислов углерода (таблица).

Поскольку в реальных условиях переработки и эксплуатации полимерных материалов на них кроме тепла и влаги воздействует также и кислород, было проведено исследование термоокислительной деструкции композиций. Как и следовало ожидать, при термоокислении наблюдается выделение значительно большего количества окислов углерода, чем при деструкции в вакууме и с водой. Тем не менее, из данных, представленных в таблице, видно, что суммарное количество окислов углерода, выделяющихся при разложении композиций, значительно меньше, чем при разложении полиамида ПА-9.

Таким образом, исследование термодеструкции композиций ароматических карбовых и α -карбонсодержащих полиамидов показало, что они обладают повышенной термостойкостью в области температур 300–500° при нагревании в вакууме, в атмосфере паров воды и в кислороде.

Авторы выражают благодарность Н. И. Бекасовой, Л. Г. Комаровой, Я. С. Выгодскому за предоставление образцов полиамидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A10, 2550, 1968.
2. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 85.
3. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. В. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
4. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
5. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A12, 1866, 1970.
6. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 73.
7. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1557, 1972.

УДК 541.64:539(199+3)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ НАГРУЖЕННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

Гафуров Ю. Г.

В работе [1] методом ИК-спектроскопии нами было показано, что растягивающая нагрузка смещает температуру плавления кристаллитов поликапроамида в сторону более высоких температур. Видимо, под действием растягивающей нагрузки происходит торможение конформационных переходов макромолекулярных звеньев из вытянутых в более свернутые изо-