

залось возможным определить температурную зависимость разрывной вытяжки λ_f .

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Закономерности ориентационной вытяжки полимеров определяются кинетическим процессом перестройния элементов структуры. Линейность зависимостей $\lg \sigma$ от $\lg \lambda$ (рис. 2) вплоть до разрыва показывает, что общее число таких элементов достаточно велико, так что достигаемые кратности вытяжки много меньше максимальных.

При вытягивании полимера уменьшаются активационный объем процесса ориентирования α (уравнение (7)) и структурно-чувствительный коэффициент γ кинетического уравнения прочности Журкова (10).

Процесс ориентационного упрочнения прекращается не из-за истощения числа элементов, способных к перестройке, а в результате развития в полимере на последних стадиях вытягивания кинетического процесса разрушения.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, Advances Polymer Science and Proc. Symposium Rutgers Univ., 1972, New York – London, 1972, p. 1.
2. В. А. Марухин, Л. П. Мясникова, Н. Л. Викторова, Высокомолек. соед., A18, 1302, 1976.
3. В. И. Веттегренъ, А. В. Савицкий, Высокомолек. соед., B19, 186, 1977.
4. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
5. В. А. Берестнев, Р. В. Торнер, В. А. Каргин, Механика полимеров, 1970, 848.
6. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
7. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
8. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
9. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., A16, 2130, 1974.

УДК 541.64:546.26-162

ВЛИЯНИЕ ГРАФИТА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

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

При переработке и эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных разрушающих факторов, в том числе высокой температуры и кислорода, что приводит к сокращению сроков их службы. При этом немаловажное влияние на поведение полимерных материалов при повышенных температурах может оказывать наполнитель.

В связи с этим для создания полимерных материалов, обеспечивающих длительные сроки их эксплуатации, большое значение имеют исследование термических свойств наполненных полимерных систем и выявление влияния наполнителя на термическую устойчивость полимерного связующего.

Настоящая работа посвящена исследованию поведения при повышенных температурах наполненных полимерных систем на основе важного класса термостойких полимеров — ароматических полиамидов.

В качестве объекта исследования были выбраны наполненные системы на основе связующего ароматического карбового полиамида, полученного поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты с 9,9-бис-(4-аминофенил)флуореном (полиамид ПА-9) [1] и наполнителя — графита Тайгинского, марки ЭУТ-1, ГОСТ 10274-65.

Композицию готовили путем смешения полимера и графита на лабораторной вибромельнице в течение 1,5 мин. Перед проведением опытов полиамид ПА-9 также подвергали виброподготовке в течение 1,5 мин. Термическую деструкцию композиций проводили в изотермических условиях при 350 и 450° в течение 1 часа нагревания при каждой температуре с последующим анализом газообразных продуктов разложения на хроматографе «Цвет-4». Анализ твердых и жидких низкомолекулярных продуктов разложения проводили на масс-спектрометре MS-30 с системой обработки данных DS-50, с использованием системы прямого ввода пробы, при температуре ионного источника 350° и энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

Хроматографический анализ продуктов разложения полиамида ПА-9 и наполненных композиций на его основе показал, что основным газообразным продуктом при 350° является двуокись углерода, а при 450° обнаружены также окись углерода и следы водорода. При этом оказалось, что графит оказывает различное влияние на скорость выделения окислов углерода в зависимости от температуры деструкции. Как видно из рис. 1, при относительно низких температурах (350°), когда интенсивность разложения полиамидного связующего мала, графит практически не влияет на скорость образования CO₂. Совершенно иная картина наблюдается при температуре, когда полиамид ПА-9 претерпевает глубокие превращения (450°). Из рис. 1 видно, что графит в значительной мере увеличивает скорость выделения окислов углерода при нагревании наполненных композиций.

На рис. 2 представлены потери в весе при разложении ПА-9 и наполненных композиций на его основе. Из сравнения кривых выделения окислов углерода при термодеструкции ПА-9 и наполненных композиций (рис. 1) с кривыми потерь в весе (рис. 2) видно, что они различаются между собой. Если, исходя из кривых выделения окислов углерода, можно говорить о снижении термической устойчивости полиамидного связующего в присутствии графита, то уменьшение потерь в весе при нагревании наполненных композиций по сравнению с ненаполненным полиамидом свидетельствует о повышении термической устойчивости последнего в при-

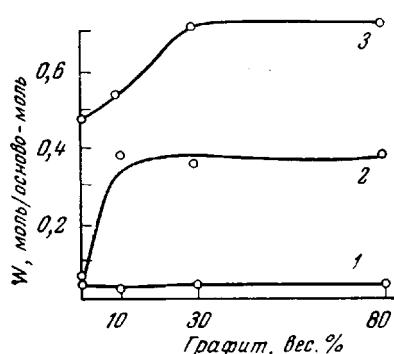


Рис. 1

Рис. 1. Количество CO₂ (1, 3) и CO (2) W , образующихся при термодеструкции ПА-9 и наполненных композиций при 350 (1) и 450° (2, 3)

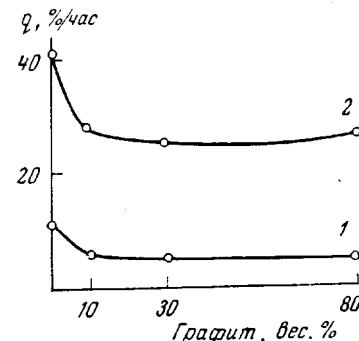


Рис. 2

Рис. 2. Глубина разложения q ПА-9 и наполненных композиций при 350 (1) и 450° (2)

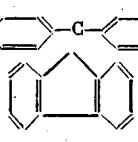
существии графита. Это может быть обусловлено тем, что потери в весе в данном случае определяются в основном не газообразными, а твердыми и жидкими низкомолекулярными продуктами разложения. Сделанное предположение подтверждается идентичностью характера кривых потерь в весе (рис. 2) и низкомолекулярных продуктов разложения ПА-9 (рис. 3).

В связи с изложенным, для более углубленного понимания процессов, происходящих в полиамидном связующем под влиянием графита при высоких температурах, представлялось необходимым идентифицировать выделяющиеся жидкые и твердые низкомолекулярные соединения. С этой целью был проведен масс-спектральный анализ низкомолекулярных соединений, образующихся в процессе термической деструкции полиамида ПА-9 и композиции, содержащей 30 вес.% графита.

Масс-спектральный анализ продуктов разложения полиамида ПА-9 и наполненной композиции показал (таблица), что графит оказывает существенное влияние на качественный и качественный состав образующихся низкомолекулярных соединений.

Состав низкомолекулярных продуктов термодеструкции ПА-9 и композиции, содержащей 30 вес.% графита

m/e	Структура соединения	ПА-9		Композиция	
		а	б	а	б
452	C ₆ H ₅ -C(=O)-N-R-NH ₂	3762	20,1	702	10,0
437	C ₆ H ₅ -C(=O)-N-R-H	58	0,3	13	0,1
358	N=C-R-NH ₂	60	0,4	11	0,1
348	H ₂ N-R-NH ₂	4294	22,8	1264	18,0
333	H ₂ N-R-H	399	2,7	326	4,7
318	H-R-H	63	0,6	—	—
166	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	—	—	36	0,5
152	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	—	—	18	0,1
122	C ₆ H ₅ COOH	—	—	373	5,3
121	C ₆ H ₅ CONH ₂	—	—	42	0,6
119	C ₆ H ₅ -N=C=O	—	—	1817	25,9
106	C ₆ H ₅ CHO	—	—	294	4,0
103	C ₆ H ₅ C≡N	5644	20,0	342	4,9
93	C ₆ H ₅ NH ₂	4691	25,1	894	12,7
78	C ₆ H ₆	—	—	922	13,1
Суммарная интенсивность		18931	100	7051	100

Примечание. R =  ; а — абсолютная; б — относительная интенсивность, %.

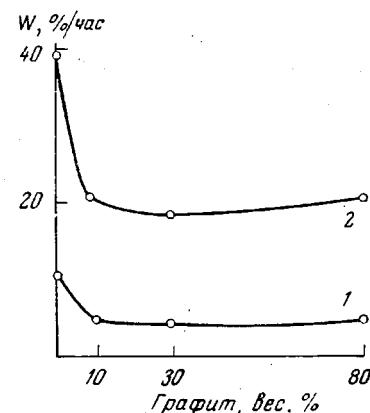
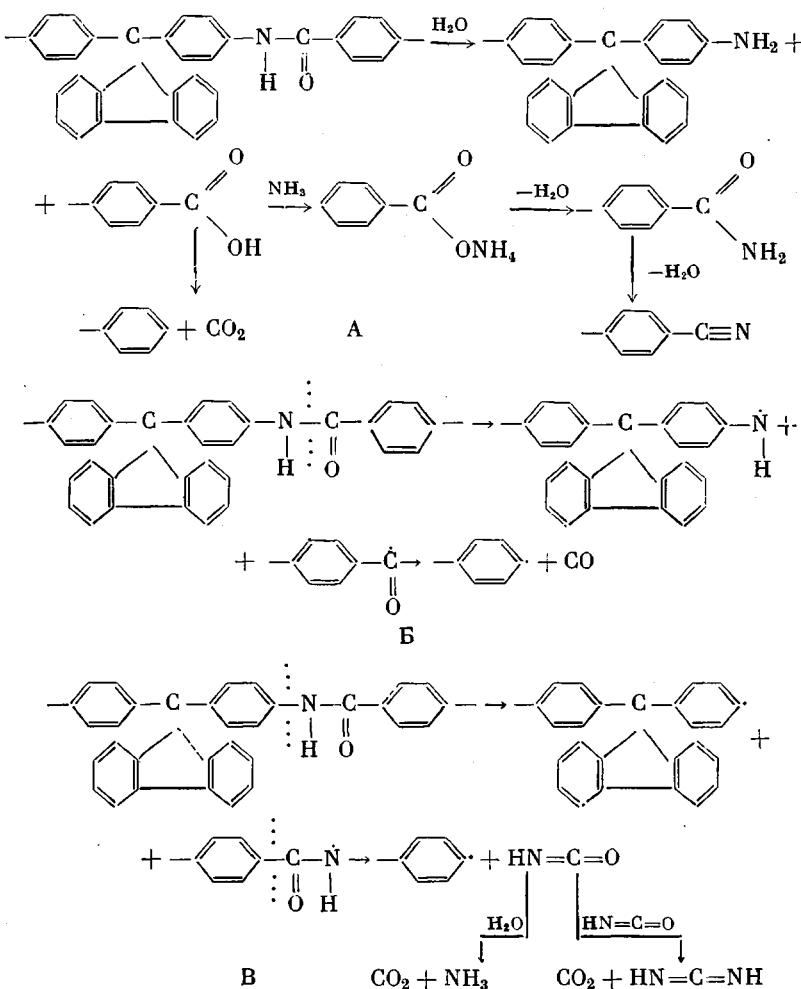


Рис. 3. Количество низкомолекулярных продуктов термодеструкции W ПА-9 и наполненных композиций при 350 (1) и 450° (2)

Исходя из литературных данных [2–6], можно предложить следующие схемы образования соединений, приведенных в таблице:



Из приведенных схем видно, что низкомолекулярные соединения образуются в результате как гетеролитического распада связи N—C (схема А), так и гомолитического распада связей N=C, фенил—C, C—C (схемы Б, В), или комбинации этих двух механизмов распада. Как видно из таблицы, при разложении полиамида ПА-9 в основном образуются тяжелые осколки с m/e 452 и 348, а также бензонитрил и анилин. В то же время при разложении ПА-9, наполненного графитом, наблюдается значительное уменьшение количества названных выше соединений и образование в небольших количествах соединений, отсутствующих при разложении полиамида ПА-9. К ним относятся фенилизоцианат, бензол, бензойная кислота, бензальдегид и др. Таким образом, можно заключить, что введение графита в ПА-9 приводит к ингибированию процессов гетеролитического распада связей N—C, что, вероятно, обусловлено способностью графита адсорбировать воду, выделяющуюся при разложении полиамида ПА-9.

Как видно из количественных данных, представленных в таблице, суммарное количество твердых и жидкых низкомолекулярных соединений, образующихся при разложении полиамида ПА-9, значительно больше по сравнению с наполненной графитом композицией, что согласуется с данными, полученными при исследовании потерь в весе (рис. 2).

Таким образом, проведенное исследование показало, что графит не является инертным ингредиентом наполненной полимерной композиции на основе ароматического полиамида в условиях ее нагревания при высоких температурах, а оказывает существенное влияние на процессы разложения полиамидного связующего. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что графит повышает термическую устойчивость полиамида ПА-9.

Авторы благодарят С. В. Виноградову и Я. С. Выгодского за предоставление образцов полиамида.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1964; Бюлл. изобретений, 1967, № 14, 95.
2. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
3. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A10, 2550, 1968.
4. F. L. Ehler, K. R. Fish, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3511, 1970.
5. H.-J. Düssel, H. Rosen, D. O. Hummel, Makromolek. Chem., 177, 2343, 1976.
6. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975, стр. 107.

УДК 541.64 : 542.953

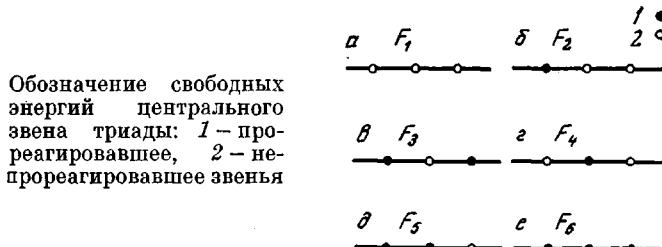
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ДЛИНАМ ПРОРЕАГИРОВАВШИХ И НЕПРОРЕАГИРОВАВШИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ПРИ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА СОСЕДНИХ ГРУПП»

Берлин А. А., Вайнштейн Э. Ф., Энтелис С. Г.

В работе [1] было показано, что при рассмотрении «эффекта соседних групп» в равновесных полимераналогичных превращениях в самом общем случае следует рассматривать влияние прореагировавших или непрореагировавших соседних групп на свободную энергию.

В наиболее простом случае при равном влиянии соседа справа и слева на ближайшего соседа свободные энергии центрального звена триады обозначим через F_1 — F_6 (рисунок).

При рассмотрении предполагается, что: 1) в результате химического акта реагирует только одно звено (в единичном акте превращается функ-



циональная группа только этого звена, другие ближайшие соседи влияют на ее реакционную способность или даже сами участвуют в химическом акте), 2) цепи бесконечно длинные.

Свободная энергия полимерных цепей будет складываться из свободной энергии каждого звена и свободной энергии, обусловленной переста-