

6. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
7. В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, В. Д. Овчаренко, Коллоид. ж., 39, 30, 1977.
8. С. Н. Журков, Труды I и II Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945.

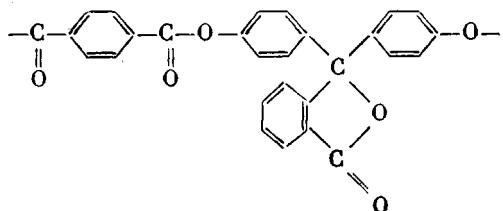
УДК 541.64:536.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА Ф-2

*Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С.-С. А.,  
Журавлева И. В., Виноградов А. В., Мамаашвили Г. В.,  
Комарова Л. И., Зюзина Г. Ф.*

Свойства наполненных антифрикционных пластмасс в значительной степени зависят как от природы полимерного связующего и наполнителя, так и от процессов, протекающих в них при переработке и эксплуатации [1]. В связи с тем что антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы в этих условиях подвержены воздействию высоких температур и кислорода воздуха, представляется целесообразным исследовать процесс их термоокислительной деструкции.

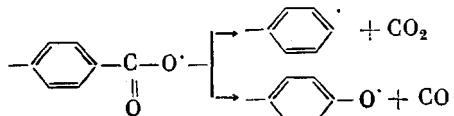
Исследовали наполненные полимерные системы на основе полиарилата Ф-2 ( $M=64\ 000$ )



и наполнителей: дисульфида молибдена (75 вес. %), меди (50 вес. %) и смеси дисульфида молибдена и меди (55 и 20 вес. % соответственно).

Термоокислительную деструкцию исследовали ампульным методом. В ампулу помещали навеску образца, откачивали до  $10^{-3}$  тор, заполняли кислородом, запаивали, помещали в термоблок, предварительно нагретый до заданной температуры, и нагревали в течение 60 мин. Предварительно было установлено, что количество кислорода, необходимое для окисления, составляет 2,2 моль/осново-моль полимера, так как при дальнейшем увеличении содержания кислорода скорость образования продуктов термоокисления оставалась постоянной. Газообразные продукты анализировали на хроматографе «Цвет-4». Полученные данные усреднены по пяти параллельным измерениям; разброс не превышает  $\pm 5\%$ . Газ-носитель — аргон, колонка — активированный уголь СКTH-1. ИК-спектры нанесенных на КВг продуктов деструкции снимали на спектрофотометре UR-20.

Исходя из известных данных, касающихся термоокислительной деструкции полимеров, можно полагать, что при термоокислении полиарилата Ф-2 могут протекать химические процессы, включающие образование и распад гидроперекисей [2], перегруппировки, аналогичные перегруппировке Фриса [3], разрыв цепи по сложноэфирной связи и разрушение лактонного цикла [4], распад концевых макрорадикалов по схеме [5]



Идентификация этих процессов является чрезвычайно сложной задачей, особенно в случае наполненных полимерных систем. Хроматографический анализ показал, что газообразные продукты, выделяющиеся в результате термоокисления полиарилата Ф-2 и наполненных систем на его основе, практически целиком состоят из окислов углерода. Поэтому по их количеству судили о характере и глубине термоокислительных процессов, рассматривая их как суммарный результат различных химических реакций.

На рис. 1 показано влияние температуры на количество окислов углерода, выделившихся в результате термоокислительной и термической

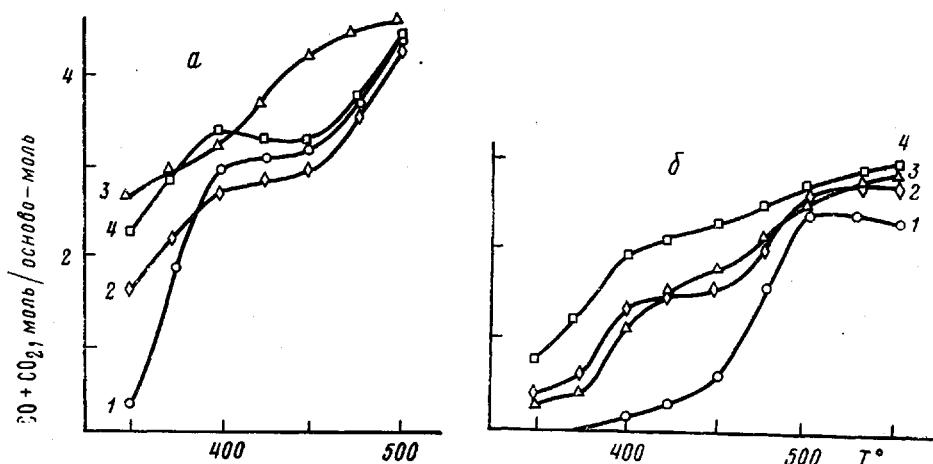


Рис. 1. Выделение окислов углерода при термоокислительной деструкции (а) и термодеструкции (б) полиарилата Ф-2 (1) и наполненных MoS<sub>2</sub> (2), медью (3) и смесью MoS<sub>2</sub>+Cu (4) систем на его основе

деструкции полиарилата Ф-2 и наполненных систем на его основе. Сравнивая полученные кривые, можно видеть, что в присутствии кислорода у всех исследованных образцов количество выделившихся окислов углерода заметно выше, а начало их выделения смещено в область более низких температур, чем в случае деструкции в вакууме. Это может свидетельствовать о том, что кислород способствует разрушению лактонного цикла и сложноэфирной связи, которые, как известно [4], являются наиболее слабыми местами в макромолекуле полиарилата Ф-2.

Из рис. 1, б видно, что количество окислов углерода, выделившееся в условиях термодеструкции полиарилата Ф-2 и наполненных систем на его основе, не превышает 3 моль/осново-моль полимера. Это является предельным количеством, которое может образоваться при разложении полиарилата Ф-2, содержащего в звене макромолекулы две сложноэфирные связи и одну фталидинную группу (причем выделение такого количества наблюдали лишь в области температуры 550°).

В условиях же термоокислительной деструкции (рис. 1, а) уже при 500° у тех же материалов количество окислов углерода превышает 4 моль/осново-моль. Это может быть обусловлено тем, что при термоокислении полиарилата выделение окислов углерода происходит не только за счет распада сложноэфирной связи и лактонного цикла, но и в результате окисления ароматической части полимера.

Кривые зависимости количества выделившихся окислов углерода от температуры имеют общий характер, за исключением кривой, полученной при исследовании наполненного медью образца. Условно их можно разделить на три температурные зоны: первую — до 400, вторую — от 400 до

450, и третью — выше 450°. В первой зоне количество окислов углерода зависит от природы наполнителя и быстро возрастает с повышением температуры, достигая уже при 400° значений, близких к предельным, которые могут образоваться при разложении сложноэфирной связи и фталидной группы, т. е. к 3 моль/осново-моль. Ранее было показано [6], что в присутствии наполнителей понижается термическая устойчивость полиарилата Ф-2, причем температура начала выделения окислов углерода зависит от химической природы наполнителя. Как видно из рис. 1, в среде кислорода наполнители сильнее влияют на деструкцию полиарилата, чем в вакууме. Интенсивность выделения окислов углерода увеличивается в ряду исследованных наполнителей в следующем порядке:  $\text{MoS}_2 < \text{MoS}_2 + \text{Cu} < \text{Cu}$ . Наибольшей активностью обладает медь. По схеме Габера — Вейса [7] она может способствовать разложению образующейся при термоокислительной деструкции гидроперекиси на активные радикалы, при участии которых происходит окисление органических соединений [2].

В интервале температур 400—450° наблюдали некоторую стабилизацию выделения летучих продуктов. В этом интервале температур количество окислов углерода сохраняется на уровне ~3 моль/осново-моль. Исключение составляет композиция полиарилата с медью, у которой выделение окислов продолжает возрастать. Следует отметить, что при температурах выше 390° из композиции полимера с дисульфидом молибдена наблюдали выделение меньших количеств окислов углерода по сравнению с ненаполненным полиарилатом. Вероятно, это связано с тем, что сернистый газ, образующийся при окислении дисульфида молибдена [8], ингибирует процесс термоокисления, способствуя разрушению гидроперекисей, обволюма [9].

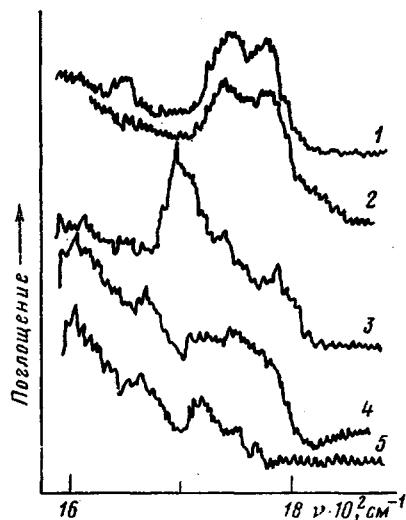
Рис. 2. ИК-спектры продуктов термоокислительной деструкции полиарилата Ф-2 при температурах 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4) и 500° (5)

разующихся при термоокислении

Выше 450° выделение окислов углерода вновь возрастает с увеличением температуры и при 500° для всех композиций независимо от природы наполнителя достигает значений порядка 4,25—4,5 моль/осново-моль.

Анализ продуктов деструкции показал, что в этой температурной зоне возрастает количество окиси углерода, которая, как известно [10], образуется в результате радикальных процессов термического распада кислородсодержащих продуктов окисления. Полученные данные позволяют предположить, что выделение окислов углерода при термоокислительной деструкции полиарилата Ф-2 и наполненных систем на его основе в интервале температур 300—500° происходит в результате как разрушения сложноэфирной связи и лактонного цикла, так и разложения окисленной ароматической части полимера и вторичных продуктов, причем в интервале температур до 450° преобладает первый тип реакций, а выше 450° — второй.

Для проверки этого предположения были сняты ИК-спектры продуктов термоокислительной деструкции полиарилата Ф-2. Из рис. 2 видно, что в результате нагревания при 300 и 350° в спектрах полимера еще сохраняются полосы поглощения в области  $1780$  и  $1745\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям карбонильных групп в лактонном цикле и сложноэфирной связи основной цепи. Кроме того, после прогревания при 300° наблю-



дается поглощение в области  $1650 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, свидетельствующее о протекании перегруппировки Фриса. После нагревания при  $350^\circ$  полосу поглощения  $1650 \text{ см}^{-1}$  не наблюдали. Появление полосы поглощения в области  $1690 \text{ см}^{-1}$  после нагревания при температуре  $400^\circ$  может означать, что в полиарилате наблюдается появление продуктов термоокисления типа ароматических кетонов, альдегидов и кислот, например бензойной. Действительно, масс-спектрометрическое исследование полиарилата Ф-2 показало, что в этой области температур наблюдается выделение продуктов с  $m/e$  105, 121, 122, соответствующих фрагментам бензойной кислоты. В то же время в полиарилате после термоокисления при температуре  $400^\circ$  за-

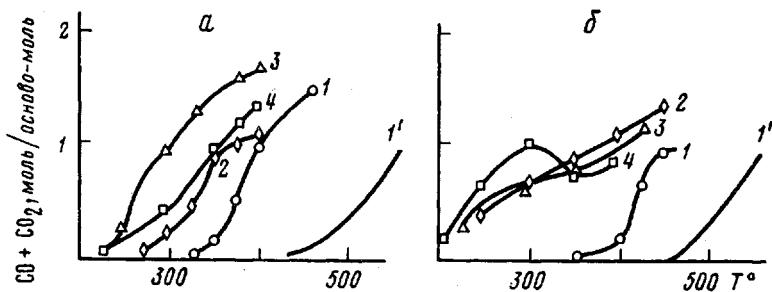


Рис. 3. Выделение окислов углерода при термической ( $1'$ ) и термоокислительной деструкции (1–4) дифенилфталида (а) и фенилбензоата (б):

$1, 1'$  — исходные вещества,  $2$  — наполненные  $\text{MoS}_2$ ,  $3$  — медью,  $4$  — смесь  $\text{MoS}_2 + \text{Cu}$

метно понизилось содержание сложноэфирных связей и лактонных циклов, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения в области  $1745$  и  $1780 \text{ см}^{-1}$ . При более высоких температурах термоокислительной деструкции ( $450$  и  $500^\circ$ ) на ИК-спектрах полимера интенсивность полос поглощения в областях валентных колебаний  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $=\text{C}=\text{O}$  ароматических и карбонильных групп ( $1600$ ,  $1660$  и  $1710 \text{ см}^{-1}$ ), что может соответствовать фенильным группам, дифенилкетону, дифенилглиоксалю, образование которых химически вероятно. Поэтому выделение окислов углерода в этой температурной зоне может происходить в результате разложения этих вторичных продуктов окисления.

Для выяснения того, какие группы деструктируют первыми, мы исследовали термоокисление соединений, моделирующих основные фрагменты макромолекулы полиарилата Ф-2: фенилбензоата и дифенилфталида, а также их композиций с наполнителями. Как видно из полученных данных (рис. 3), кривые выделения окислов углерода при деструкции в вакууме дифенилфталида и фенилбензоата практически совпадают. В отсутствии же кислорода начало выделения окислов углерода сдвигается в область более низких температур, причем у дифенилфталида оно начинается при более низкой температуре и протекает более интенсивно, чем у фенилбензоата. Введение наполнителей влияет на процесс термоокисления обоих модельных соединений, однако оно проявляется по-разному. Как видно из рис. 3, выделение окислов углерода из наполненного фенилбензоата начинается при более низкой температуре ( $\sim 200^\circ$ ) и меньше зависит от природы наполнителя, чем в случае наполненных композиций дифенилфталида, для которых, однако, скорость выделения окислов углерода выше.

По активности влияния наполнителей на разложение дифенилфталида их можно расположить в ряд  $\text{MoS}_2 < \text{MoS}_2 + \text{Cu} < \text{Cu}$ .

В такой же последовательности, как отмечено выше (рис. 1, а), располагаются наполнители и в случае наполненного полиарилата Ф-2.

Таким образом, полученные результаты исследований как полимерных систем на основе полиарилата Ф-2, так и соединений, моделирующих строение звена полимера, показали, что их деструкция в присутствии кислорода протекает более активно, чем в вакууме, а количество выделяющихся окислов углерода определяется природой наполнителя. Влияние природы наполнителя на устойчивость фталидной группировки позволяет более обоснованно подходить к выбору наполнителей. Преобладающее влияние наполнителей на понижение устойчивости сложноэфирной связи основной цепи полиарилата по сравнению со фталидной группой предопределяет необходимость изыскания путей повышения термоокислительной устойчивости наполненных систем на основе полиарилата Ф-2.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Грибова, О. В. Виноградова, Успехи химии, 48, 177, 1979.
2. Н. М. Эмануэль, ЖВХО им. Менделеева, 11, 186, 1966.
3. В. В. Коршак, Разновидность полимеров, «Наука», 1977, стр. 92.
4. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A10, 1362, 1968.
5. Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Н. Г. Арико, Процессы окисления в природе и технике, «Наука и техника», 1978, стр. 19.
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, А. В. Виноградов, И. О. Русакова, Высокомолек. соед., A19, 2009, 1977.
7. W. Langenbeck, W. Pritzkow, Fette und Seifen, 55, 435, 506, 1953.
8. Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
9. W. Hawkins, J. Polymer Sci., A1, 3499, 1963.
10. А. И. Сиднев, А. С. Телешова, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B9, 134, 1967.

УДК 541.64:547.241

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИОКТИЛОКСИФОСФАЗЕНА

*Биттирова Ф. А., Киреев В. В., Микитаев А. К.*

Линейные высокомолекулярные полифосфазены представляют большой научный и практический интерес в связи с наличием у них ряда специфических свойств, например, необычно широкого ММР и сложной зависимости его от условий получения и природы замещающих радикалов.

Для ряда гибкоцепных полифосфазенов обнаружено и интенсивно исследуется жидкокристаллическое состояние [1]. Однако характер образующих мезофазу структур пока еще не ясен, в частности остается невыясненной роль природы и размера соединенных с атомами фосфора боковых органических радикалов. С целью последующего установления относительного вклада в формирование полифосфазеновой мезофазы размера боковых алcoxирадикалов нами предприняты исследования условий син-