

ными поверхностями металлов не показали признаков окисления (по ИК-спектрам многократно нарушенного полного внутреннего отражения) при термообработке в вакууме. Восстановление металла по механизму образования твердого раствора внедрения является термодинамически оправданным [4]. При этом кислород диффундирует из решетки окисла внутрь кристаллической решетки основного металла, что обуславливает рост энтропии системы и соответственно самопроизвольный характер процесса [5]. По-нашему мнению, в принципе, аналогичный эффект экспериментально обнаружен в работе [6].

Очевидно, в отсутствие доступа кислорода извне самопроизвольное восстановление металла из окислов, обусловленное диффузией кислорода в объем металла, является термически активируемым процессом и, кроме того, существенно зависит от сродства металла к кислороду. Так, стандартная теплота образования Al_2O_3 почти на порядок превышает таковую для Cu_2O [7]. Соответственно для алюминия не обнаружено восстановления из окисла в адгезионном контакте с полимерами доступными методами.

В дальнейшем представляет интерес оценить возможные следствия самопроизвольного восстановления металлов из окислов. В частности, на прочности адгезионного соединения с полимером самопроизвольная очистка металла от окисных пленок (при прочих равных условиях) отражается негативно [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Poling G. W. J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 7, p. 958.
2. Тишков Н. И. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М.: Деп. № 2496-81.
3. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плещакевич Ю. М. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Наука и техника, 1971. 288 с.
4. Фаст Дж. Д. Взаимодействие металлов с газами / Пер. с англ. под ред. Шварцмана Л. А. М.: Металлургия, 1975, т. 2. 352 с.
5. Черепнин Н. В. Сорбционные явления в вакуумной технике. М.: Советское радио, 1973. 384 с.
6. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Кирдо И. В., Пузрин Л. Г., Бойко Г. А., Луцюк-Худин В. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, № 1, с. 72.
7. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Самсонова Г. В. М.: Металлургия, 1969. 455 с.
8. Тишков Н. И. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М.: Деп. № 3844-81.

Институт механики металло-полимерных систем
АН БССР

Поступила в редакцию
8.XII.1982

УДК 541.64 : 542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИНАФИЛЕНСУЛЬФИДА

Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К.,
Одинцов В. В., Воронков М. Г.

Ранее было показано [1], что термоокислительная деструкция хлорзамещенного полинафтиленсульфида (ХПНС), по данным ТГА, является двухстадийным процессом и было высказано предположение о том, что на первой стадии происходит отщепление атомов хлора.

Данная работа посвящена изучению процессов, протекающих на первой стадии термоокислительной деструкции ХПНС, полученного поликонденсацией смеси полихлорнафталинов (промышленный продукт галовакс [2]) с сульфидом натрия [3].

Для исследования деструкции были получены образцы ХПНС поликонденсаций галоаксса с сульфидом натрия в ДМФ при 373 К в течение 6 ч. Данные элементного анализа представлены в табл. 1. Термообработку ХПНС проводили в атмосфере воздуха при 443–543 К. Одновременно с контролем изменения веса образца и элементного состава исследовали летучие продукты деструкции методами масс-спектрометрии и ГЖХ. Содержание HCl в газообразных продуктах определяли, пропуская их через 0,5 н. NaOH с последующим потенциометрическим титрованием раствора.

При исследовании состава термолизованных образцов (табл. 1) было отмечено, что содержание серы для ХПНС практически не изменяется с увеличением продолжительности нагревания от 2 до 10 ч и температуры

Таблица 1
Состав и свойства термообработанных ХПНС

Условия термообработки		Потеря веса, %	Содержание HCl в продуктах, % от веса летучих	Т размягч., К	Элементный анализ, %	
T, К	время, ч				C	S
—	—	—	—	323–328*	43,67*	13,56*
443	2	0,7	—	330–342	43,73	13,75
483	2	2,3	100	343–348	45,00	13,85
513	2	6,1	80	393–403	47,20	13,45
543	2	8,1	71	403–413	47,38	12,97
513	4	7,2	79	403–413	47,45	14,20
513	7	7,5	80	419–426	47,65	14,42
513	10	7,7	83	420–430	48,42	14,03
543	10	30,1	—	428–436	49,83	14,10

* Исходный ХПНС.

испытания в указанных пределах. Так, в глубоко термолизованных образцах ХПНС (543 К, 10 ч) содержание серы составляло до 14,0 вес. %. В то же время количество хлора снижалось до 33%. В летучих продуктах был найден хлористый водород — от 70 до 100% от общей потери веса. В ИК-спектрах термоокисленных образцов наблюдали снижение интенсивности полос поглощения при 735 и 787 см⁻¹, характерных для неплоских деформационных колебаний четырех и трех смежных атомов водорода. Одновременное возрастание температуры размягчения, содержания углерода, появление гель-фракции при растворении образцов в органических растворителях свидетельствуют об образовании частично-спицтовых структур. При этом структурирование ХПНС в отличие от полифениленсульфида [4] сопровождается образованием углерод-углеродных связей.

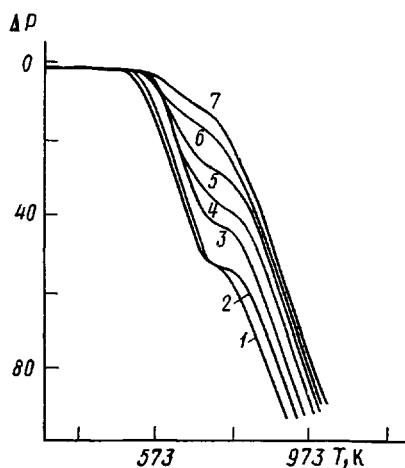
Известно [5], что при деструкции ПВХ выделяющийся хлористый водород катализирует эlimинирование. Поэтому нами было проведено термогравиметрическое исследование деструкции ХПНС в присутствии акцепторов хлористого водорода (1%): ласт ДП-4, ласт А, трифенилоловохлорид. Отсутствие стабилизирующего эффекта указывает на то, что хлористый водород не является автокатализатором термоокислительной деструкции этого полимера.

При температурах выше 483 К выход летучих продуктов деструкции возрастает, но содержание в них хлористого водорода снижается (табл. 1). В составе летучих были найдены сероводород и хлорсодержащие тионафтолы ($C_{10}H_5Cl_2SH$, $C_{10}H_4Cl_2SH$), что связано с разрывом макроцепей по связям C—S. Содержание сернистых компонентов в летучих продуктах деструкции возрастает с повышением температуры, но практически не изменяется с увеличением продолжительности прогревания при постоянной температуре. Наряду с разрывом связей в главных цепях макромолекул происходит дальнейшее развитие структурирования в термолизованном остатке, что выражается в существенном возрастании его температу-

ры размягчения. Так, при 10-часовой термообработке ХПНС на воздухе при 513 К температура размягчения образца возрастает практически на 100°, а растворимость почти полностью утрачивается. Термоотверженные ХПНС обладают лучшей устойчивостью к термоокислению, чем исходный продукт. На рисунке представлены данные ТГА, по которым видно, что для исходного ХПНС потеря веса в 10% приходится на 553 К (кривая 1), тогда как для термообработанного полимера та же потеря веса наблюдается при 613 К (кривая 3).

Таким образом, термообработка ХПНС на воздухе позволяет повысить как его теплостойкость, так и термоокислительную устойчивость. Однако повышение температуры термообработки до 543 К приводит к глубокому развитию деструктивных процессов (табл. 1). Поэтому термообработку ХПНС целесообразно проводить при температурах не выше 513 К.

В то же время структурирование макрополимеров при термоокислительной термообработке ХПНС происходит преимущественно в результате образования С—С-связей, что приводит к возрастанию жесткости полимера и снижению его эластичности. С целью устранения этого нежелательного явления в полимер при термообработке вводили элементарную серу в количестве от 2 до 50% от веса ХПНС (табл. 2). При этом содержание серы в термообработанном полимере возрастило до 15—40% и не изменялось при изменении времени нагревания. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает,



ТГА исходного образца ХПНС (1) и образцов, термообработанных при 483 (2) и 543 К (3) в течение 2 ч на воздухе в отсутствие (1—3) и в присутствии серы (4—7) в количестве 15 (4), 50 (5), 25 (6) и 38% (7)

Таблица 2
Термическая обработка ХПНС (483 К) в присутствии элементарной серы

Условия термообработки	Потеря веса, %	$T_{размач}$, К	Элементный анализ, %	
			S	Cl
S, %	время, ч			
—	—	323—328*	13,56*	40,03*
2	10	11,8	15,6	37,31
5	10	13,5	—	—
10	7	13,7	25,50	33,92
10	10	14,4	—	—
25	2	7,5	33,41	30,23
25	7	11,3	33,81	28,33
25	10	13,1	33,56	25,22
38	3	8,4	37,75	18,66
50	7	14,7	39,79	17,80
50	10	16,4	40,21	17,56

* Исходный ХПНС.

что применение серы при термообработке ХПНС позволяет достичь такого же повышения теплостойкости при меньшей температуре. Термоокислительная устойчивость полимера повышается с увеличением содержания серы в композиции от 2 до 38% от веса ХПНС. Дальнейшее увеличение количества серы в композиции (до 50% от веса полимера) понижает устойчивость ХПНС к окислению, что связано, по-видимому, с введением в него большого числа полисульфидных группировок (рисунок).

Таким образом, термообработка ХПНС в атмосфере воздуха позволяет повышать теплостойкость и термоокислительную устойчивость полимеров, причем целесообразно проводить этот процесс при умеренных температурах (483–513 К) и в присутствии 25–40% элементной серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М., Одинцов В. В. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 1, с. 186.
2. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Антоник Л. М., Кейко В. В., Халиуллин А. К., Одинцов В. В., Витковский В. Б. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 4, с. 976.
3. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 2, с. 374.
4. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. Б. 1977, т. 19, № 5, с. 396.
5. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972, с. 133.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
29.XII.1982

УДК 541.64:532.72

ВЯЗКОСТЬ И ДИФФУЗИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

Чистов С. Ф.

В работе [1] с применением модели перекрывающихся статистических клубков в предположении о полном уничтожении ближнего порядка в расплаве при переходе его к течению было выведено соотношение, связывающее коэффициент самодиффузии D и ньютоновскую вязкость η_0 расплавов монодисперсных полимеров с преимущественно ван-дер-ваальсовым взаимодействием контактирующих сегментов

$$\eta_0 = \frac{A_0 k T}{D} \exp \left\{ \frac{x \kappa}{2m} \left[\frac{3\sqrt{3}}{16} \frac{V_m}{(\langle s^2 \rangle)^{3/2}} + \sum_{l=2}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{3/2}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left\{ \frac{V_m}{(2\langle s^2 \rangle / 3)^{3/2}} \right\}^l \right] \right\} = \frac{A_0 k T}{D} \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} A_l x^{(2-l)/2} \right] \quad (1)$$

Здесь A_0 — константа, имеющая размерность обратной длины; x — число связей в главной цепи молекулы; m — число связей в статистическом сегменте; κ — коэффициент упаковки; V_m — занятый (ван-дер-ваальсов) объем молекулы; $\langle s^2 \rangle$ — средний квадрат ее радиуса инерции.

В работе [1] было показано, что величина $\partial(\lg \eta_0) / \partial(x^{1/2})$, рассчитанная из соотношения (1) с использованием экспериментальных данных работы [2] о невозмущенных размерах молекул полимеров в разбавленных растворах и вычисленных в соответствии с работой [3] значений V_m , количественно согласуется с экспериментальными данными для ПЭ линейного строения, ПС, ПИБ и полидиметилсилооксана (ПДМС) в области $x \geq 14000$, когда зависимостью $D(x)$ можно пренебречь.

В данной работе проведена проверка соотношения (1) при меньших значениях x , когда зависимостью $D(x)$ пренебречь нельзя.