

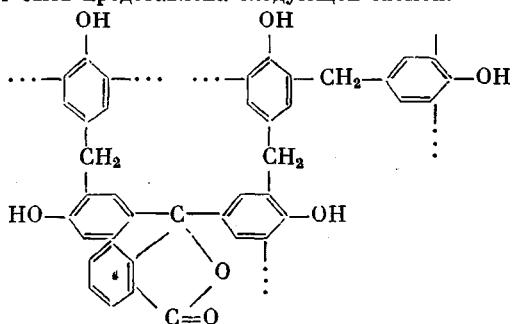
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА
ИЗ ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ
ФЕНОЛФТАЛЕИНФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ
ОЛИГОМЕР — ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМАДОЛ

Грибова И. А., Коршак В. В., Виноградова О. В.,
Тохадзе З. Д., Сергеев В. А., Трохова С. Ш.,
Русанов А. Л.

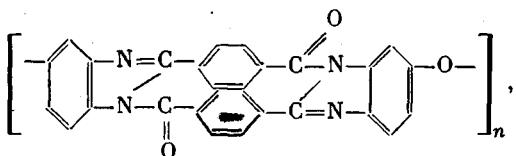
Ранее нами было показано [1], что в процессе совместной переработки фенолфталеинфенолформальдегидной смолы (СФ-490) и полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ) полигетероарилен образует каркас, на котором формируется трехмерная сетка материала. Образование сплошной структуры происходит как за счет поликонденсации СФ-490, так и за счет химического взаимодействия ПНБИ с олигомером. Полученный материал обладал более высокими физико-механическими характеристиками по сравнению с фенолфталеинфенолформальдегидным полимером.

Цель настоящей работы — изучение влияния введения ПНБИ на термическую стойкость материала, полученного из СФ-490 и ПНБИ.

Использованная в работе резольная смола СФ-490 представляет собой продукт конденсации фенола, фенолфталеина и формальдегида [2]. Структура отверженной смолы может быть представлена следующей схемой:



В качестве полигетероарилена использован ПНБИ формулы



полученный высокотемпературной поликликализацией 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты.

Для проведения исследований был выбран материал на основе 60 вес.% СФ-490 и 40 вес.% ПНБИ, отличающийся лучшими физико-механическими характеристиками [1]. Образцы из этой композиции, а также из СФ-490 и ПНБИ готовили компрессионным прессованием при 200–220° и давлении 100 МПа.

Термоокислительную деструкцию на воздухе изучали методом динамического ТГА на дериватографе при скорости подъема температуры 6 град/мин.

Для определения продуктов деструкции материалов использован масс-спектрометрический анализ. Образец, помещенный в кварцевую ампулу, исследовался на масс-спектрометре AEI MS-30 с системой прямого ввода и с системой обработки данных DS-50. Регистрацию проводили в режиме «Online» при токе эмиссии 150 мА, ионизирующем напряжении 70 эВ, при температуре ионизационной камеры 250°. Спектры снимали в интервале температур 50–500° через 25–50°.

Исследование образцов, полученных прессованием СФ-490, ПНБИ и композиции, показало (рис. 1), что в процессе совместной переработки олигомер и полигетераарилен образуют полимерный материал, более термически устойчивый на воздухе, чем прессованный полимер из СФ-490. Так, 10%-ное уменьшение веса композиционного материала наблюдается

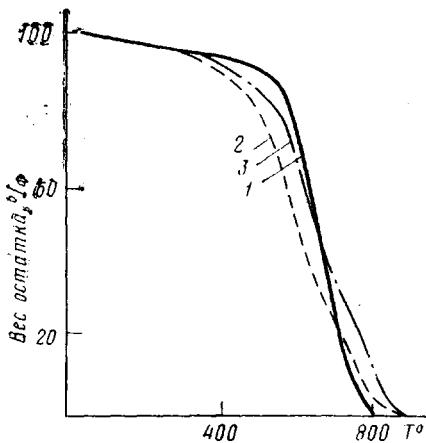


Рис. 1

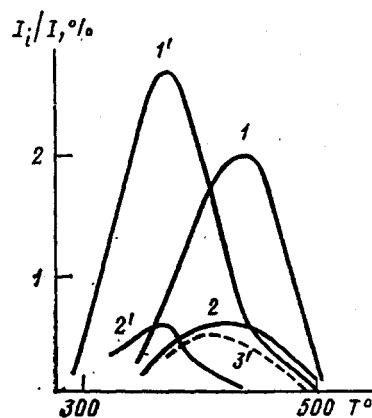


Рис. 2

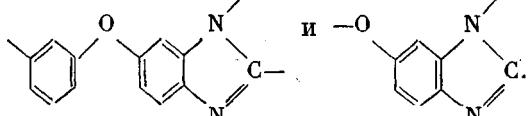
Рис. 1. Результаты динамического ТГА прессованных образцов: 1 – ПНБИ, 2 – фенолфталеинфенолформальдегидный полимер СФ-490, 3 – 60 вес.% СФ-490+40 вес.% ПНБИ

Рис. 2. Изменение содержания фрагментов с $m/z=207$ (1 и 2) и с $m/z=131$ (1'-3') от температуры в продуктах деструкции ПНБИ (1 и 1'), фенолфталеинфенолформальдегидного полимера (2') и материала из 60 вес.% СФ-490 и 40 вес.% ПНБИ (2 и 3')

при 420° , т. е. на 50° выше, чем для образца из СФ-490. При 600° наблюдается потеря в весе $\sim 43\%$, в то время как образец из СФ-490 теряет $\sim 55\%$.

Как видно из рис. 1, ПНБИ – наиболее термически устойчивый материал из исследованных в настоящей работе. Ранее было показано [4–6], что кислород инициирует термораспад ПНБИ при повышенных температурах.

Масс-спектрометрическое исследование термодеструкции ПНБИ показало, что основными продуктами распада являются бензол ($m/z=78$), фенол ($m/z=94$), крезол ($m/z=107$), CO_2 ($m/z=44$). При 300 – 350° начинают образовываться фрагменты с $m/z=207$ и 131, которые могут соответствовать структурам



Максимальное накопление фрагментов с $m/z=131$ наблюдается (рис. 2) при 350° , а с $m/z=207$ при 425° ; при последующем росте температуры интенсивность их выделения уменьшается за счет более глубоких деструктивных процессов, приводящих к выделению бензола, фенола, крезола.

Масс-спектральный анализ фенолфталеинфенолформальдегидного полимера, проведенный при 100 и 250° , показал, что полученные спектры идентичны по массам, но отличаются интенсивностями отдельных пиков. Анализ этих данных, а также сравнение с полученными ранее [7] позволили установить состав основных продуктов деструкции. Это CO_2 ($m/z=44$), бензол ($m/z=78$), фенол ($m/z=94$), крезол ($m/z=107$), остаток бензойной кислоты ($m/z=121$), фрагменты, моделирующие диоксида фе-

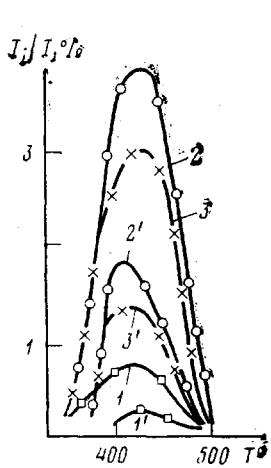


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания фрагментов с $m/z=318$ (1, 1'), $m/z=274$ (2, 2'), $m/z=225$ (3, 3') от температуры в продуктах деструкции фенолфталеинфенолформальдегидного полимера (1–3) и материала из 60 вес.% СФ-490 и 40 вес.% ПНБИ (1'–3').

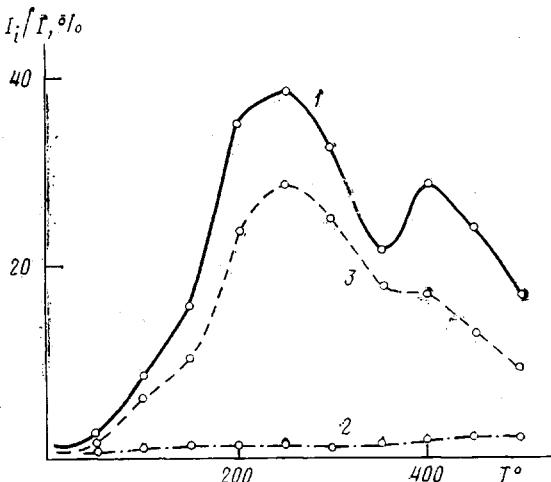
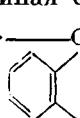


Рис. 4

Рис. 4. Изменение содержания фенола ($m/z=94$) от температуры в продуктах деструкции фенолфталеинфенолформальдегидного полимера (1), ПНБИ (2), материала из 60 вес.% СФ-490 и 40 вес.% ПНБИ (3)

нилметановую структуру ($m/z=200, 107, 94, 78$). Начиная с 350° выделяются фенолфталеин ($m/z=318$), фрагменты $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$



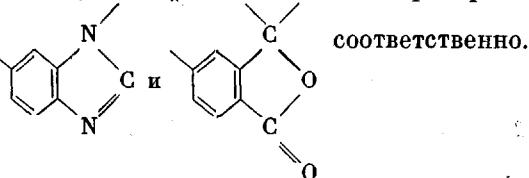
($m/z=274$), $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ ($m/z=225$). Их максимальное накопление достигается при 450° (рис. 3).

Неравномерное выделение фенола с максимумами при 250 и при 400° отражает сложный процесс деструкции фенольного полимера, обусловленный тем, что вначале распадаются диоксидифенилметановые, а затем фенолфталеиновые фрагменты полимерной сетки (рис. 4).

Масс-спектрометрическое исследование композиционного материала также показало (рис. 2–4), что его термораспад начинается при более высоких температурах, чем распад исходного фенольного полимера. Так, начало выделения фрагментов с $m/z=318, 274, 225$ сдвигается на $25–50^\circ$ в область более высоких температур, а интенсивность соответствующих им пиков падает (рис. 3).

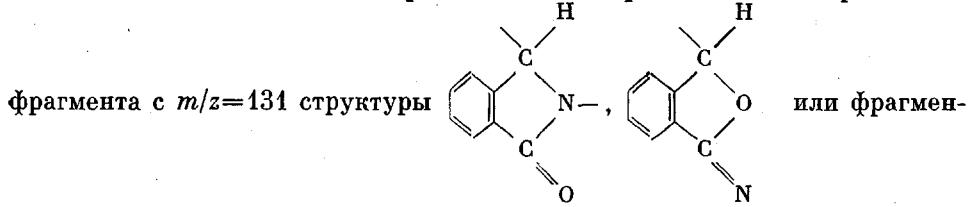
Температурная зависимость выделения фенола из композиционного материала отличается от характера выделения фенола и фенолфталеинфенолформальдегидного полимера (рис. 4, кривая 3). Интенсивность пика при 250° понижается, а при 400° пик практически не наблюдается. Это может быть обусловлено взаимодействием фенолфталеинового фрагмента с ПНБИ и образованием более термически устойчивого соединения. Этот вывод можно сделать также по понижению интенсивности выделения массы $m/z=131$ и смещению ее основного пика в сторону более высоких температур (рис. 2, кривая 3). Массы $m/z=131$ имеются в спектрах всех исследуемых соединений. Фрагменты с $m/z=131$, максимально выделяющие-

ся из ПНБИ при 300° , а из фенольного полимера при 325° , могут иметь структуры



соответственно.

Из композиционного материала можно предположить образование



фрагментов, характерных для исходных компонентов. Максимальное выделение фрагментов с $m/z=131$ из композиционного материала происходит при более высокой температуре (350°), чем из исходных компонентов.

Таким образом, показано, что взаимодействие исследованных компонентов в процессе совместной переработки обусловливает образование более термически устойчивого материала, чем исходный фенолфталеин-фенольформальдегидный полимер, за счет химического взаимодействия лактонного цикла СФ-490 с концевыми аминогруппами или аминогруппами незациклизованных фрагментов ПНБИ.

Авторы благодарят Ю. С. Некрасова за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Грибова И. А., Виноградова О. В., Тохадзе З. Д., Бабчиницер Т. М., Слонимский Г. Л., Квачев Ю. П., Генин Я. В. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Триботехника – машиностроению» / Под ред. Матвеевского Р. М. М., 1983, с. 85.
- Коршак В. В., Сергеев В. А., Шитиков В. К., Северова А. А., Назмердинова И. Х., Желтакова С. Г., Бурлыцкий В. Ф., Киселев Б. А., Яременко В. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1085.
- Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
- Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Микадзе Л. А., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 96.
- Микадзе Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук М.: ИНЭОС, 1978, с. 105.
- Берлин А. А., Белова Г. В., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1561.
- Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Некрасов Ю. С., Мазаева И. С., Бадаева М. М., Сергеев В. А., Шитиков В. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 739.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
17.IX.1984