

фенилен-1,3,4-оксациазола не входят в кристаллическую решетку, а располагаются в аморфных областях.

В работе [4] при исследовании структуры и свойств сополимерных волокон «оксалон» различного состава авторы выдвинули гипотезу, объясняющую структурную природу появления высоких физико-механических показателей волокон из сополимера, содержащего 30% мета-звеньев. Аналогичные особенности структурной организации ПФОД волокон, прошедших сернокислотную обработку, по-видимому, определяют повышение прочности таких волокон.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова А. С., Волохина А. В., Куличихин В. Г., Васильев В. И., Евреенкова В. Д., Верховец А. П. В кн.: II Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1977, т. 1, с. 92.
2. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Хим. волокна, 1978, № 1, с. 46.
3. Волохина А. В., Худошев И. Ф., Батикьян Б. А., Семенова А. С., Иванова Р. С., Толкачев Ю. А., Краснов Е. П. Хим. волокна, 1975, № 5, с. 14.
4. Утевский Л. Е., Семенова А. С., Черейский З. Ю., Кузьмин В. Н., Старк И. М., Верховец А. П., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 23, № 1, с. 56.
5. Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 38.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
24.IX.1984

УДК 541.64 : 542.943

#### ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ

Шевлякова Н. П., Серенкова И. А., Неделькин В. И.,  
Павлоза С.-С. А., Сергеев В. А., Шляпников Ю. А.

Недавно синтезированы полиарилены с металлоксульфидными группировками в основной цепи, обладающие высокой термической устойчивостью [1, 2]. В работе [3] рассмотрено высокотемпературное окисление кадмийсодержащих полиариленсульфидов (ПАС) и показано, что их окисление начинается при  $\sim 330^\circ$  и протекает без видимого катализа. В настоящей работе исследовано термоокисление свинецсодержащих ПАС следующего строения:  $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{Pb}-\text{S}-\right]_n-$  где  $\text{X}=-\text{S}-$  (П-1),  $=\text{O}-$  (П-2), без мостика (П-3). Синтез полимеров и исследование их термоокислительных свойств проводили в соответствии с описанными ранее методиками [2, 3].

При переходе от кадмийсодержащего полимера к его свинецсодержащему аналогу существенно меняется характер процесса окисления. Оно становится заметным при температурах ниже  $240^\circ$ , на  $100^\circ$  ниже, чем в случае кадмийсодержащих полимеров, и развивается по сложному закону.

Кинетические данные окисления полимеров П-1, П-2 и П-3 приведены в табл. 1 в виде зависимости количества поглощенного кислорода от времени при  $240$ – $380^\circ$ . В начальной стадии в течение короткого времени полимер поглощает некоторое количество ( $\sim 0,15$  моль/моль) кислорода, не зависящее от температуры. Эта стадия сопровождается выделением

Таблица 1

Зависимость количества поглощенного кислорода от продолжительности термоокисления полимеров П-1, П-2 и П-3 при различных температурах

Продолжительность окисления, мин	Количество поглощенного кислорода (моль/моль звена полимеров) при температурах (град)														
	240	250	260	260	260	266	270	280	330	340	360	360	370	380	
	П-1			П-2	П-3	П-1						П-2	П-3	П-1	
1	0,01	0,01	0,01	0,06	0,08	0,01	0,01	0,01	0,21	0,15	0,12	0,30	0,52	0,08	0,05
2	0,03	0,02	0,02	0,08	0,11	0,01	0,01	0,01	0,34	0,22	0,18	0,37	0,67	0,13	0,09
4	0,12	0,10	0,07	0,17	0,22	0,04	0,05	0,07	0,46	0,36	0,22	0,48	0,90	0,18	0,12
8	0,12	0,12	0,10	0,23	0,28	0,08	0,14	0,36	0,63	0,52	0,33	0,65	1,12	0,22	0,16
12	0,12	0,13	0,12	0,28	0,34	0,18	0,38	0,64	0,78	0,68	0,42	0,78	—	0,27	0,23
16	0,13	0,13	0,17	0,35	0,45	0,41	0,51	—	—	—	0,51	—	—	0,31	0,28
20	0,13	0,15	0,23	0,43	0,52	0,53	0,68	—	—	—	—	—	—	0,37	0,32
30	0,15	0,21	0,48	0,72	0,63	0,67	0,83	—	—	—	—	—	—	0,43	0,39
40	0,20	0,39	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0,38	0,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

относительно большого количества воды (0,02–0,10 моль/моль), что нельзя объяснить окислением групп  $-S-Pb-S-$ , не содержащих водорода. По-видимому, на данной стадии окисляются концевые ацетатные или тиольные группы полимера.

После завершения первой стадии поглощение кислорода почти полностью прекращается, скорость процесса медленно возрастает по автокатализитическому закону до достижения максимального значения, после чего снижается по закону первого порядка ( $\lg p_0/p = kt$ ) в результате

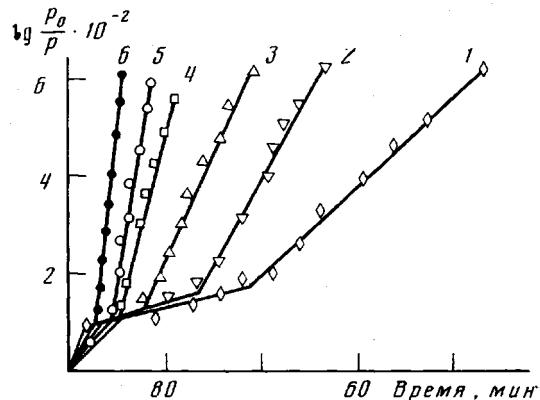


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых поглощения кислорода при окислении П-1 при 240 (1), 250 (2), 260 (3), 266 (4), 270 (5) и 280° (6)

израсходования кислорода. Максимальная скорость поглощения кислорода значительно возрастает с температурой (эффективные константы скорости реакции при увеличении температуры от 240 до 280° возрастают на порядок). Выше 330° (табл. 1) автокатализ не наблюдается, по-видимому, его время сокращается до величины, сравнимой со временем развития первой стадии.

Важной особенностью процесса окисления П-1 является отрицательный температурный коэффициент, т. е. снижение скорости с увеличением температуры окисления в интервале 330–380° [4, 5]. На глубоких ста-

диях окисления полимера (продолжительность окисления 2 ч) процесс замедляется, количество поглощенного кислорода стремится к пределу, близкому к 1 моль/моль элементарного звена.

Кинетические кривые процесса окисления полимеров хорошо спрямляются в координатах реакции первого порядка по кислороду —  $\lg p_0/p$  — время (рис. 1). В отдельных опытах давление кислорода изменяли от 50 до 150 мм рт.ст. и рассчитывали максимальные скорости окисления

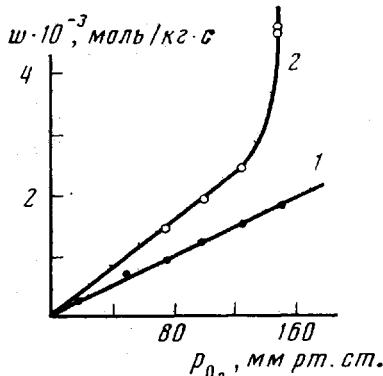


Рис. 2

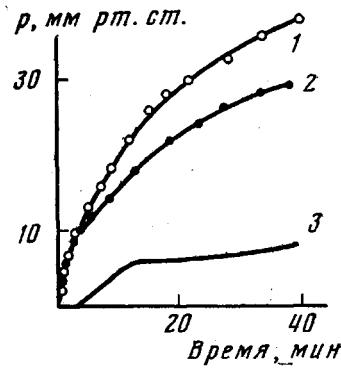


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода при окислении П-1 от давления кислорода при 260 (1) и 330° (2)

Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода и газоизделия полимером П-1 при 340°: 1 — с вымораживанием летучих продуктов, 2 — без вымораживания, 3 — рассчитанное газоизделие

П-1. При 260° максимальная скорость процесса окисления линейно зависит от давления кислорода, что указывает на первый порядок процесса по кислороду. С увеличением температуры линейная зависимость максимальной скорости окисления от температуры нарушается. Так, при температуре  $\geq 330^\circ$  и давлении кислорода 125 мм рт.ст. скорость возрастает с температурой нелинейно (рис. 2), что может свидетельствовать об изменении характера процесса окисления.

Окисление П-1 сопровождается выделением летучих продуктов деструкции: кинетические кривые выделения летучих, полученных при отключении системы, удаляющей летучие продукты, заметно отличаются (особенно на глубокой стадии окисления) от кривых парциального давления кислорода (рис. 3). Следовательно, для определения истинного процесса поглощения кислорода полимером необходимо вести окисление с одновременным удалением газообразных продуктов деструкции.

При исследовании влияния строения мостиковой группировки в свинецсодержащих ПАС на их термоокисление установлено, что скорости окисления полимеров П-1 — П-3 по-разному меняются с температурой (табл. 1). Так, при 260° не наблюдается различий в скоростях окисления этих полимеров, однако при 330° соотношения скоростей  $W_{\text{П-1}} : W_{\text{П-2}} : W_{\text{П-3}} = 1 : 4,4 : 31$ , т. е. наиболее устойчив к окислению полимер с сульфидным мостиком в ароматическом фрагменте.

Зависимости эффективных констант скорости окисления полимеров П-1, П-2 и П-3 от температуры представлены на рис. 4. Видно, что уравнение Аррениуса во всем интервале температур не выполняется. Эффективные энергии активации, вычисленные в температурном интервале 240—315° составляют 26, 39 и 33 ккал/моль для полимеров П-1, П-2 и П-3 соответственно.

Одна из возможных причин отрицательного температурного коэффициента процесса окисления свинецсодержащих ПАС — самоингибиция

реакции продуктами, образующимися при высокотемпературной деструкции полимеров, инициированной кислородом. Одним из таких продуктов может быть сульфид свинца, идентифицированный рентгенографически в твердых продуктах термоокисления. Ингибирование процессов термоокисления сульфидами тяжелых металлов неоднократно отмечалось в

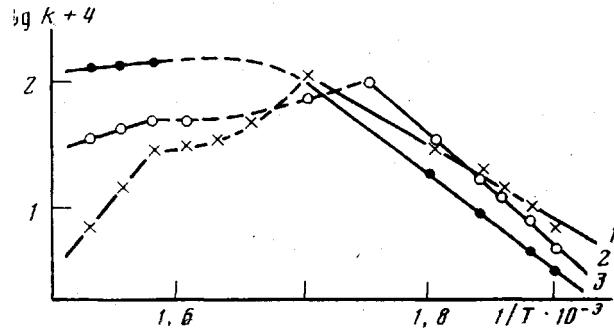


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости окисления полимером П-1 (1), П-2 (2) и П-3 (3) от обратной температуры

литературе [6, 7]. При введении в поли-1,4-фениленсульфид, не содержащий металла, 0,5 вес.% сульфида свинца существенно замедляется термоокислительная деструкция полимера: температура 10% потерь в весе по данным ТГА на воздухе (5 град/мин) повышается при этом на  $\sim 70^\circ$ .

Обнаруженный процесс самоингибиции термоокислительной деструкции свинецсодержащих ПАС не наблюдается в случае полимеров с атомами кадмия в цепи, который находится в насыщенном валентном

Таблица 2

Температурная зависимость количества поглощенного кислорода и выделившихся двуокисей углерода и серы при термоокислении полимеров П-1, П-2 и П-3 за 1 ч

Газообразный продукт	Количество газа (моль/моль звена полимера) при температурах (град)								
	200	225	250	275	300	350	400	450	500
О <sub>2</sub> , поглощенный полимером									
П-1	0,01	0,15	0,24	0,30	0,35	0,44	0,57	0,68	0,85
П-2	0,01	0,16	0,29	0,44	0,51	0,63	0,74	0,85	0,98
П-3	0,01	0,17	0,38	0,50	0,56	0,69	0,78	0,87	0,99
Выделившаяся SO <sub>2</sub> из									
П-1	0	0	0	0	0,04	0,04	0,10	0,22	0,43
П-2	0	0	0	0	0,01	0,05	0,18	0,44	0,74
П-3	0	0	0,01	0,02	0,04	0,10	0,21	0,73	—
Выделившаяся CO <sub>2</sub> из									
П-1	0	0	0	Следы	0,05	0,10	0,20	0,35	3,50
П-2	0	0	Следы	0,05	0,10	0,20	0,55	1,75	2,60
П-3	0	Следы	0,05	0,10	0,15	0,25	0,40	1,00	1,80

состоянии. По-видимому, окисление свинецсульфидных группировок в полимерах происходит с участием свободных валентностей атомов свинца. В пользу этого свидетельствует тот факт, что газовыделение при термоокислении свинецсодержащих полимеров начинается при температурах на  $\sim 100^\circ$  выше температуры начала поглощения ими кислорода (табл. 2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Шевлякова Н. П. Acta Polymérica, 1984, В. 35, № 4, S. 286.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гавалян В. Б., Журавлева И. В., Павлова С.-С. А. А. с. 722155 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 30, с. 296.
3. Шевлякова Н. П., Серенкова И. А., Журавлева И. В., Неделькин В. И., Сергеев В. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 5, с. 395.
4. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 5, с. 1121.
5. Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 3, с. 520.
6. Китаева Д. Х., Цепалов В. Ф., Гумаргалиева К. З., Гладышев Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 501.
7. Pat. 56-25453 (Japan).—Printed in Chem. Abstrs, 1981, v. 95, № 20, 170641.

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

Поступила в редакцию  
24.I.1984

УДК 541.64 : 542.938

## ГИДРОЛИЗ ФТОРИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ С КАРБОМЕТОКСИГРУППАМИ

Боговцева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М.,  
Дрейман Н. А., Базов В. П., Тимашев С. Ф.

Высокая химическая и термическая стойкость перфторированных катионообменных мембран позволяет использовать их в процессе электролитического получения щелочи из поваренной соли. В последние годы все больше в электролизерах применяют наряду с модифицированными сульфокатионитовыми мембранными перфторированные карбоксильные мембранны. Преимущество использования последних в электролизерах заключается в их более низкой проницаемости по ионам гидроксила [1].

Перфторированные карбоксильные мембранны обычно получают щелочным гидролизом сополимера тетрафторэтилена с перфторвиниловым эфирем. Исследование механизма и кинетических закономерностей реакции гидролиза исходного фторированного сополимера приводит к выявлению способов целенаправленного регулирования физико-химических и электрохимических свойств мембран, которые определяются их субмикроструктурой.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей щелочного гидролиза сополимера тетрафторэтилена с перфторвиниловым эфирем методом ИК-спектроскопии.

Тонкие полимерные пленки получали прессованием исходного фторированного сополимера при 170–180° и давлении 150 атм в течение 5 мин, при этом толщина пленок составляла 15–25 мкм. Щелочной гидролиз полимерных пленок проводили в термостатируемом стакане (точность поддержания температуры ±0,5°) в растворах разных щелочей (LiOH, NaOH, KOH и CsOH 8-, 15-, 15- и 14%-ной концентрации соответственно) при 20–60°. После выдержки полимерной пленки в растворе щелочи ее вынимали, промывали в стакане с дистиллированной водой до установления pH 10–11, высушивали фильтровальной бумагой и записывали ИК-спектры этих пленок. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Перкин — Эльмер» (модель 580) в области 4000–200 см<sup>-1</sup>.

На рис. 1 представлены ИК-спектры фторированного сополимера общего формулы  $\text{--}(\text{CF}_2\text{---CF}_2\text{---})_m\text{---}(\text{CF---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{---}}{\text{C}}}(\text{CF}_2)_5\text{COOCCH}_3\text{---CF}_2\text{---})_n\text{--}$  до и после полного гидролиза в 15%-ном растворе NaOH в области 1900–1400 см<sup>-1</sup>, в кото-