

УДК 547.992

Канд. техн. наук А. И. Буря<sup>1</sup>, А. В. Ерёменко<sup>1</sup>, канд. техн. наук Н. Т. Арламова<sup>1</sup>, Л. Конг<sup>2</sup><sup>1</sup>Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське<sup>2</sup>Пекінський університет хіміческих технологій, Пекін, Китай

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТА

*Исследован процесс термического разложения органопластиков на основе полиарилата. Экспериментально измерена термостойкость разработанных материалов. По данным термического анализа определены механизм и кинетические параметры процесса термической деструкции полиарилата и органопластиков на его основе с использованием метода Коатса-Редферна. Структурные превращения на молекулярном уровне в органопластиках исследованы методом ИК-спектроскопии.*

**Ключевые слова:** органопластики, полиарилат, волокно, ИК-спектр, термостойкость, кинетические параметры, механизм термодеструкции.

### Введение

Уникальный комплекс свойств полимерных материалов позволяет широко применять их как конструкционные материалы в различных отраслях. Однако долгое время максимальному использованию полимеров препятствовали такие недостатки, как их низкие (по сравнению с марочными сталью) прочность и теплостойкость. Рубеж прочностных свойств удалось преодолеть переходом к полимерным композиционным материалам.

Повышению надежности и долговечности изделий конструкционного назначения в значительной мере способствует применение органопластиков на основе различных полимерных связующих. Свойства органопластиков в значительной степени определяются свойствами входящих в них компонентов - связующего и наполнителя. Высокая термическая устойчивость органопластиков, работающих в условиях повышенных температур, может быть достигнута путем введения в исходный полимер термостойких наполнителей.

### Цель работы

В данной работе представлено исследование процесса термического разложения органопластиков на основе полиарилата.

Полиарилаты являются перспективными термопластичными полимерами [1]. Составленные из жестких макромолекул, насыщенных ароматическими ядрами, они имеют высокие температуры размягчения и в этом отношении часто намного превосходят традиционные, широко используемые полимеры. Высокие температуры размягчения позволяют применять полиарилаты в различных областях, где требуется сочетание достаточ-

но высокой прочности, термо- и химической стойкости, хороших диэлектрических и других характеристик.

### Обзор литературы

Для улучшения свойств органопластиков на основе полиарилата в них вводят наполнители, которые снижают коэффициент трения, повышают износостойкость, придают КМ жесткость, необходимые прочностные и теплофизические свойства [2]. Наряду с этим введение порошкообразных наполнителей сопровождается существенным снижением физико-механических показателей [3]. Поэтому в мировой практике все чаще используют в качестве наполнителей не только углеродные, стеклянные, но и органические волокна.

К числу эффективных методов повышения эксплуатационных характеристик полиарилатов следует отнести армирование их органическими волокнами: высокомодульными термостойкими внивилон и терлон. Они являются самыми прочными из известных химических волокон, но и относятся к термо- и химостойким волокнам. Эти волокна не плавятся вплоть до температуры разложения; при 673 К сохраняют 50 % исходной прочности, превосходя поэтому показателю многие термостойкие волокна, не поддаются усадке ни после выдержки в кипящей воде, ни при нагревании до 573 К. Обладают высокой химической стойкостью к большинству известных реагентов.

### Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны органопластики на основе сложного ароматического полиэфира на основе диана и смеси тере- и изофталевой кислот (при соотношении кислот – 50/50) – полиарилат (ПАР), имеет следующую структурную формулу:

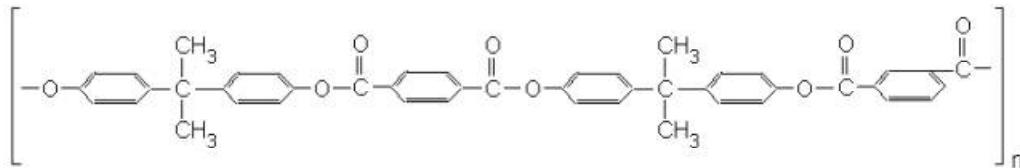


Рис. 1. Структурная формула сложного ароматического полиэфира полиарилата

Волокно Терлон представляет собой ароматический сополиамид на основе парафенилендиамина и терефталевой кислоты, а вниивлонарамидное волокно, получаемое из ароматического жесткоцепного полигетераарилена.

Состав пресскомпозиций на основе полиарилата приведен в табл. 1.

**Таблица 1 – Состав пресскомпозиций**

Волокно	Содержание, масс. %	Связующее	Содержание, масс. %
–	-	Полиарилат	100
Вниивлон	25		75
Терлон	25		75

Для проведения термогравиметрических испытаний использовали микротермовесы TG 209 F3 Tarsus производства Германии.

Этот прибор для термогравиметрических измерений работает в диапазоне температур от комнатной до 1000 °C с возможностью выбора скорости нагрева от 0,001 К/мин до 100 К/мин. Точная температура образца определяется встроенной в держатель образца термопарой с прямым контактом с тиглем. Благодаря надежной вертикальной конструкции, верхней загрузке образца и отсутствию хрупких деталей, термовесы просты и надежны в эксплуатации.

Расчетный ДТА-сигнал *c-DTA* идеально подходит для температурной калибровки. При измерениях он является важной информацией как об эндотермических процессах (например, испарение с потерей массы либо плавление без потери массы), так и об экзотермических реакциях.

Для осуществления ИК-спектрального анализа использовали ИК-спектрометр VERTEX 70 (Германия, фирма Bruker). Этот прибор открывает широчайшие возможности для решения сложных аналитических и исследовательских задач. Сбор данных осуществляли с помощью двух 24-битных аналого-цифровых преобразователей, которые встроены в предусилитель детектора и работают параллельно. Передовая технология DigiTect предотвращает появление помех и обеспечивает высокое соотношение сигнал/шум.

**Таблица 2 – Термостойкость материалов, °C**

Материал	$T_5$	$T_{10}$	$T_{20}$	$T_{30}$	$T_{экз}$
Полиарилат	411	447	483	497	503; 562
Полиарилат + 25 масс. % волокна Вниивлон	407	442	478	508	590
Полиарилат + 25 масс. % волокна Терлон	415	449	487	513	582

$T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{30}$  – температуры 5, 10, 20 и 30 % потери массы;  $T_{экз}$  – температура, при которой наблюдается экзотермический пик, соответствующий деполимеризации (в случае полиарилата их два).

## Эксперименты

Термические испытания проводились в воздушной среде в интервале температур 298–1273 К. Скорость подъема температуры – 283 К/мин, в качестве эталонного вещества использовался  $Al_2O_3$ , навеска вещества составляла 200 мг.

Исследования в ИК-спектрометре проводились по следующей схеме: устанавливали спрессованный порошок массой 1 мг (таблетка  $\varnothing$  13 мм: навеска 150 мг KBr) или пленку. Сканировали 16 раз и усредняли результат.

## Результаты

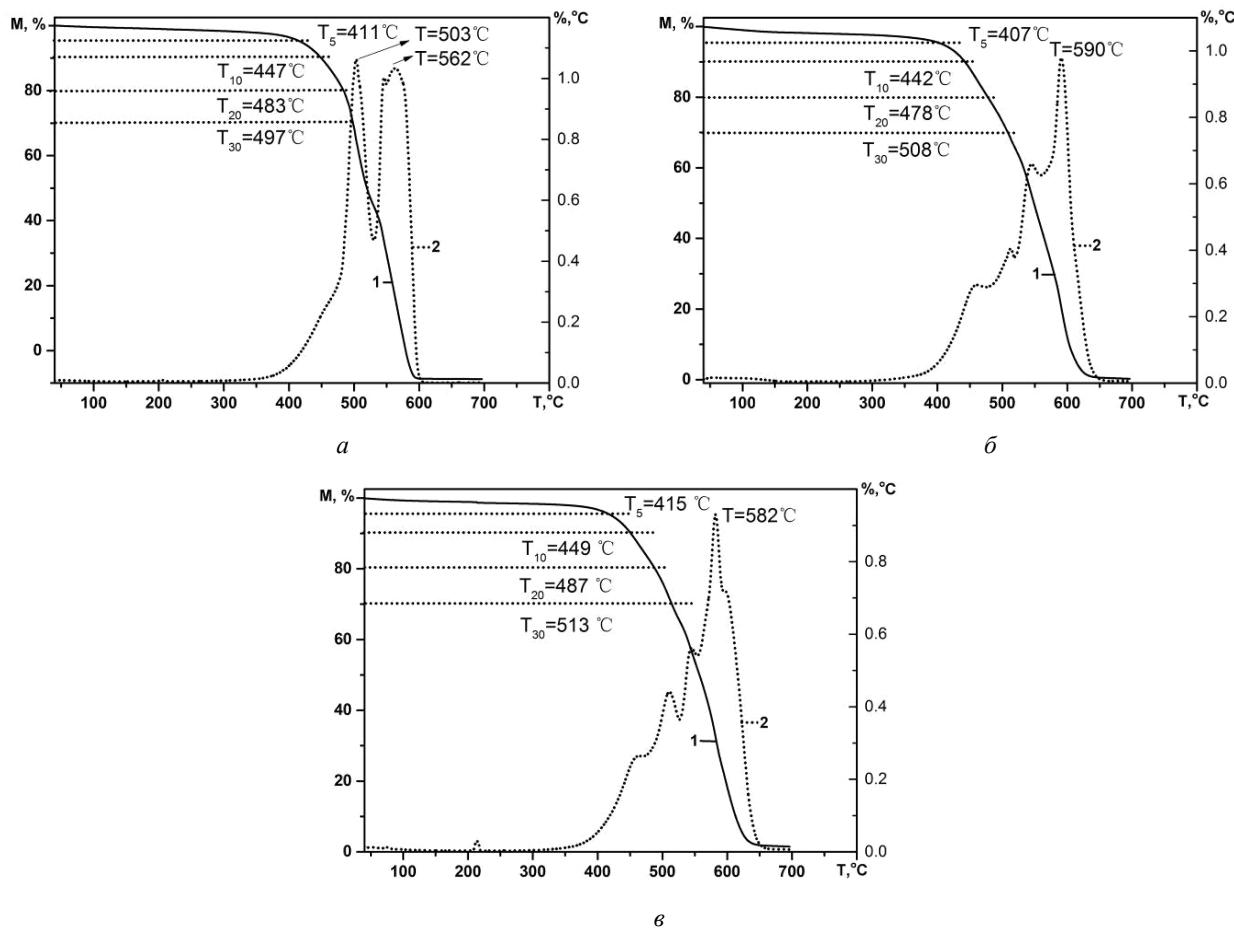
Результаты термического анализа (табл. 2) свидетельствуют о высокой термостойкости как исходного полиарилата, так и композитов на его основе. Анализ зависимости потеря массы–температура для исследованных материалов показал, что процесс разложения композитов протекает подобно исходному полимеру (рис. 1, 2).

Данные термогравиметрического анализа (табл. 2, рис. 2 кривые 1) свидетельствуют о том, что армирование волокном Вниивлон незначительно снижает термостойкость исходного полимерного связующего. Что же касается введения волокна Терлон, то наблюдается повышение термостойкости на 4–13 градусов.

Анализируя общий вид ДТГ (рис. 2, кривые 2), следует отметить, что как в случае исходного ПАР, так и композитов на его основе окислительные процессы, преобладающие при термическом разложении, начинают развиваться при высоких температурах (табл. 2): а в случае исходного ПАР наблюдается два узких интенсивных экзотермических пика, соответствующих процессу деполимеризации.

С целью выбора оптимальной кинетической модели для описания термической деструкции исследуемых органопластиков на основе ПАР по экспериментальным данным была рассмотрена возможность применения математических моделей различных гетерогенных процессов [4, 5].

Результаты расчета кинетических параметров термодеструкции полиарилата: коэффициента корреляции  $R$ , минимума функции  $S$ , энергии активации  $E_{акт}$ , предэкспоненциального множителя  $Ig Z$ , рассчитанные по программе [6, 7], разработанной для IBM, приведены в табл. 3.



**Рис. 2.** Криві термогравіметричного (1) і дифференціально-термогравіметричного (2) аналізів поліакрилату (*а*) і органопластиков на його основі, що містять 25 масс. % волокна Вніївлон (*β*) і волокна Терлон (*γ*)

Термодеструкція полімерів, при якій весьма вероятна абсолютно висока концентрація свободних радикалів, в більшості случаїв має радикально-цепній механізм [4], що складається з наступних стадій: I – ініціювання; II – розвиток цепі; III – передача цепі; IV – обрив цепі.

Високі значення коефіцієнта кореляції (табл. 3) отримані по кінетичним рівнянням (1)–(3), (9)–(12). Поэтому в качестве основного критерія вибора оптимальної математичної моделі процеса термодеструкції використовували мінімальне значення *S*. Таким чином, вихід з даних табл. 4, установлено, що найкращим способом процесу термодеструкції поліакрилату описується рівняння реакції 1-го порядку (1), яке з урахуванням  $\Delta T$  приймає вигляд:

$$Z \exp[E_{akm} / R(T \pm \Delta T)] \tau = -\ln(1 - \alpha), \quad (1)$$

де  $+ \Delta T$  і  $- \Delta T$  відповідають відхиленням температури при екзо- і эндотерміческих фізико-хіміческих превареннях в процесі термодеструкції матеріала. Аналогічним чином  $\Delta T$  училися в розрахунках по всім представленим (1)–(12) рівнянням.

Як відомо [8], при термічній деструкції полімерів, що містять в цепі ароматичні ядра, ос-

новною є стадія ініціювання цепі. Це підтвердилося і в результаті розрахунку, так як кінетичне рівняння (1) описує процес зародишеобразування: ПАР претерпіває мономолекулярні преварення, в результаті яких з валентно-насыщених молекул утворюються радикали, обладаючі здатністю до активування дифузії.

Адекватно відображає процес і математична модель [9], характеризуюча процес одномерної дифузії – частинки циліндрическої форми дифундують від зони згорання, накопичуючись по мере згорання ПАР. Очевидно, це найменший процес, так як він потребує великої енергії активування (табл. 3).

Аналогічним чином був проведений розрахунок кінетичних параметрів органопластиков на основі ПАР (табл. 4).

Як і слідувало очікувати, термодеструкцію органопластиков адекватно описують те ж математичні моделі, що і в случаї поліакрилату. Вихід з результатів установлено, що введення 25 масс. % волокна Терлон призводить до збільшення енергії активування процесу термодеструкції на 10 %, що і корреспондує з даними табл. 2.

**Таблица 3 – Расчетные кинетические параметры термодеструкции ПАР**

Математическая модель процесса	<i>R</i>	<i>S</i> ·10 <sup>-2</sup>	<i>E<sub>акт.</sub></i> , кДж/моль	<i>lg Z</i>
Kτ = α (1)	0,998	0,683	70,242	-1,79
Kτ = 2α <sup>1/2</sup> (2)	0,996	0,684	30,086	-0,87
Kτ = 2[1 - (1 - α) <sup>1/2</sup> ] (3)	0,992	1,290	112,674	5,13
Kτ = 3[1 - (1 - α) <sup>1/3</sup> ] (4)	0,989	1,520	130,550	6,52
Kτ = -ln(1 - α) (5)	0,982	1,960	172,446	9,79
Kτ = 2[-ln(1 - α)] <sup>1/2</sup> (6)	0,980	17,40	82,210	3,13
Kτ = 3[-ln(1 - α)] (7)	0,977	23,90	50,754	6,98
Kτ = 4[-ln(1 - α)] <sup>1/4</sup> (8)	0,973	26,14	35,525	6,05
Kτ = 1/2 α <sup>2</sup> (9)	0,998	0,685	150,607	7,42
Kτ = (1 - α)ln(1 - α) + α (10)	0,996	3,86	198,298	11,18
Kτ = 3/2[1 - (1 - α <sup>1/3</sup> ) <sup>2</sup> ] (11)	0,990	36,0	271,230	16,41
Kτ = 3/2[(1 - 2/3α) - (1 - α) <sup>2/3</sup> ] (12)	0,994	2,66	221,834	12,55

*R* – коэффициент корреляции; *E<sub>акт.</sub>* – энергия активации; *Z* – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;  
*S* – минимум функции

**Таблица 4 – Кинетические параметры термолиза композитов на основе полиарилата**

Математическая модель процесса	<i>R</i>	<i>S</i> ·10 <sup>-1</sup>	<i>E<sub>акт.</sub></i> , кДж/моль	<i>lg Z</i>
Полиарилат + 25 масс. % волокна Вниивлон				
(1)	0,991	0,130	43,434	0,22
(2)	0,987	0,131	19,199	1,65
(3)	0,978	0,214	78,753	2,67
(4)	0,973	0,240	91,489	3,69
(5)	0,963	0,292	121,28	6,09
(6)	0,956	1,74	55,597	1,28
(7)	0,948	2,39	33,723	-0,24
(8)	0,937	2,64	22,763	-0,97
(9)	0,993	0,132	106,692	4,27
(10)	0,987	0,539	141,126	7,05
(11)	0,976	3,60	193,021	10,75
(12)	0,93	2,68	157,892	7,93
Полиарилат + 25 масс. % волокна Терлон				
(1)	0,998	0,0475	77,10	2,28
(2)	0,999	0,0470	33,53	-0,62
(3)	0,991	0,135	123,02	5,89
(4)	0,988	0,162	142,30	7,36
(5)	0,979	0,214	187,55	10,85
(6)	0,977	1,73	88,745	3,66
(7)	0,975	2,39	55,794	1,34
(8)	0,971	2,64	33,34	9,22
(9)	0,999	0,047	164,39	8,40
(10)	0,996	0,335	215,98	12,43
(11)	0,988	3,60	294,72	18,07
(12)	0,993	2,66	241,42	13,93

### Обсуждение результатов

Анализ ИК-спектра исходного связующего показали (табл. 5, рис. 3, кр. 1), что в полиарилате имеются небольшие участки фрагмента  $n$ ,  $\pi$ -сопряжения. Концевые группы связаны внутримолекулярной Н-связью или находятся в виде карбоксилат-иона. Активные характеристические группы –  $\nu_{(C=O)} = 1734 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{(C-O-C)} = 1197, 1295 \text{ см}^{-1}$ .

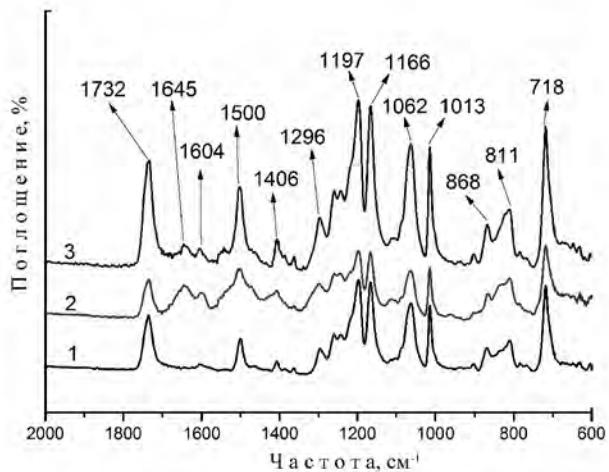


Рис. 3. ИК-спектры полиарилата (1) и органопластиков на его основе, содержащих 25 масс. % волокна Винивлон (2) и волокна Терлон (3)

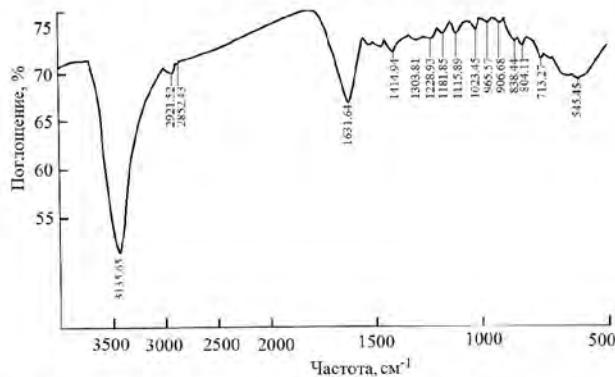


Рис. 4. ИК-спектр арамидного волокна Винивлон

Это взаимодействие происходит за счет:

- сопряженных в пара-положении эстерных и амидных групп: уменьшается интенсивность  $\nu_{(\text{пара-эстерных групп})} = 810 \text{ см}^{-1}$ ; появляется новое колебание  $\nu = 868 \text{ см}^{-1}$  (связанная амидная группа в пара-положении);
- проявляется колебание  $\nu_{(C=N)}$  и  $\nu_{(C-N)}$  в Амидной полосе II  $\nu_{(C-N)} = 1408 \text{ см}^{-1}$ ;
- пропадают полосы деформационных колебаний  $\delta_{(O-H)}$  в  $-\text{COOH}$ , что свидетельствует о взаимодействии концевых  $-\text{COOH}$  групп;
- изменяется тип ассоциации амидных и аминогрупп в волокне, а именно: в области колебаний ассоциированной  $C=O$ -группы в амидной полосе I (с  $1631,6 \text{ см}^{-1}$  до  $1645 \text{ см}^{-1}$ ) и появляются колебания  $\delta_{(N-H)}$  в аминогруппе при  $3300 \text{ см}^{-1}$ ;

Таблица 5 – Отнесение полос в ИК-спектре чистого полиарилата (ПАР)

Концевые группы <sup>*</sup>					
Бензольные кольцо			1,4-замещение		1,3-замещение <sup>**</sup>
Изопропиленовый фрагмент	пульсационные колебан.	$\delta/\nu$	$\delta_{(O-H)}$ в $\text{COOH}$ или $\nu_{(C-O-C)}$ в карбоксилат-ионе	$\delta_{(O-H)}$ в $\text{COOH}$ или $\nu_{(C-O-C)}$ в карбоксилат-ионе	$\delta_{(O-H)}$ в $\text{ArOH}$ или $\nu_{(O-H)}$ в $\text{ArOH}$
$V_{(C=O)}$ (с.) [9]	$V_{(C=O)s}$ , $V_{(C=O)}$ сопреж. ас, с	$V_{(C-O-C)}$ (оч. с., шир.) [9]	$\delta_{(C=O)s}$ – дублет $\nu_{(C=C)_{\text{ep}}}$ , $\nu_{(C=C)_{\text{ep}}}$ , 1600 $\text{cm}^{-1}$ 1500 $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{(O-H)}$ в $\text{COOH}$ или $\nu_{(C-O-C)}$ в карбоксилат-ионе	$\delta_{(O-H)}$ в $\text{ArOH}$ или $\nu_{(O-H)}$ в $\text{ArOH}$
свободная 1735	$V_{(C=O)s} = 1062$ $V_{(C=O)s} = 1166$	1260, 1200 1300-1050 (с.) – при налитии сопряжения [9]	840-810 [9] 1385, 1370 (ср.) 1145, 1170 (ср.) [9]	810-750 710-690 [9]	1610-1550, 1400, 1300-1020 [9]
свободная 1734 (мета-)	$V_{(C=O)s} = 1062$ (с.) $V_{(C=O)s} = 1166$ (оч. с.) (пара-)	1197 (оч. с., УЗК) 1295 (ср., УЗК) $\nu_{(C=O)s} = 1166$ (оч. с.) (пара-)	$\delta$ : деформационные колебания 1370 (сл.), 1166 (с.) $\delta$ : валентные колебания $\nu_{(CH_3)as} = 2962$ (с.) $\nu_{(CH_3)s} = 2872$ (с.) 2972 (сл.), 2929 (сл.)	810 868 718	1605 <sup>***</sup> 1500 (ср.) 1406 1295 <sup>***</sup> 1295 <sup>***</sup>

\* накладки колебаний 1,4- и 1,3-замещений колебаний сложно-эфирной группы в пара- и мета-положениях (что свидетельствует о сопряжении пары-групп с ароматическими фрагментами полимера  $V_{(C-O-C)} = 1197 \text{ см}^{-1}$ , а также  $\nu_{(O-H)}$  в концевых карбоксильных группах и фенольных гидроксикалх  $\nu = 1197 \text{ см}^{-1}$ ).

\*\* свидетельствует о сопряжении эфирного атома кислорода с диаполем, так как идет наладка  $\nu_{(C-O-C)}$  а также пульсационных колебаний бензольного кольца  $1605 \text{ см}^{-1}$  с валентными колебаниями  $(C-O-C)$  сложно-эфирной связи.

- появляются межмолекулярные межполимерные Н-связи  $\delta_{(N-H)}$ , связанные с тах при  $3300\text{cm}^{-1}$  (сл., шир.) в области колебаний концевых аминогрупп.

- уменьшается интенсивность колебаний изопропильного фрагмента, что свидетельствует об его экранировании.

Таким образом, в органопластиках на основе полиарилатного связующего (75 масс.%) и волокна Вниивлон (25 масс.%) есть взаимодействие. Причем, большее – со стороны волокна. Взаимодействие происходит по цепям сопряжений и по концевым группам (-COOH, -NH<sub>2</sub>), фенольный гидроксил не принимает участие в этом взаимодействии. Возникают также межполимерные Н-связи и ионные взаимодействия между -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и -COO<sup>+</sup>. Возможно также гидрофобное взаимодействие изопропильных радикалов.

ИК-спектр волокна Терлон и органопластиков на основе полиарилата, армированного им представлен соответственно на рис. 5 и 3 (кр. 3), а отнесение полос – в табл. 8.

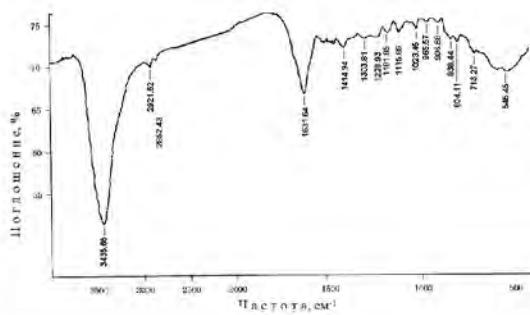


Рис. 5. ИК-спектр органического волокна Терлон

Взаимодействие в органопластике на основе полиарилата и органического волокна Терлон происходит на уровне амидных и аминогрупп: исчезают внутримолекулярные Н-связи в Терлоне и заряженные концевые группы. Возникает единое  $\pi$ -электронное облако за счет  $p$ ,  $\pi$ - и  $\pi$ -сопряжений, прерываемое изопропильным фрагментом. Возникают также межмолекулярные Н-связи между -NH<sub>2</sub>, -NH-группами Терлона и эстерными группами ПАР. Терлон как бы пластифицируется пара-замещенными фрагментами полиарилата. Вероятно, изменение надмолекулярной структуры молекул волокна Терлон.

Таблица 6 – Отнесение полос в ИК-спектре арамидного волокна Вниивлон

Амид I (c.)		Амид II (c.)		Амид III		в ближней ( $3500\text{-}2500$ ) и дальней* ( $900\text{-}450$ ) областях		Замещения в бензольном кольце	
V <sub>(C=O)</sub>	$\delta_{(N-H)}$	V <sub>(C-N)</sub>						1,3- замещения	1,4- замещения
1705- 1665. 1650 (c.)	1665-1625	1530, 1260	1570, 1300- 1250	1420-1405 1300-1250	3440, 3460, 3320	3440, 3460, 3320	810-760, 710-690, 3-4 положения с шпичком	840-810 2 полосы, полоса 840>810	840-810 2 полосы, полоса 840>810
100	-	1631,64 (ср., шир.)	+	1414,94 (сл., шир.)	3435,65	-	-	838,44 804,11 (оч. сл., шир.)	713,27 (оч. сл., ширина) 545,45 (ср., ширина) → 600÷50
Соотношение Борджа Бирнбрюх.									
mass. %									

Обозначения колебаний: с – сильная; сп. – средняя; сл. – слабая; оч. сл. – очень слабая; оч. с. – очень сильная. Другие обозначения: шир. – широкая; узк. – узкая; п. – переменная.  $\nu$  – валентные колебания;  $\delta$  – деформационные колебания. \*Дальняя область колебаний  $\nu$  ( $N-H$ ) перекрывается с дальней областю колебаний  $\nu$  ( $C-H$ ) в амидах, а также  $\nu$  ( $s(\delta=O)$ ,  $\delta$  ( $C-H$ ) в алканах чис-связей  $H-C = C-H$ . Средняя область  $\nu$  ( $C-H$ ) спектра характера также для «пульсационных колебаний бензольного кольца  $\nu$  ( $C=C$ )<sub>ср.</sub> =  $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ , причем  $1500\text{cm}^{-1}$  интенсивней, чем линия  $1600\text{ cm}^{-1}$ , есть сопряжения, то интенсивность – увеличивается, а частота – понижается. В области  $1690\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$  (ср.) и  $1665\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  могут также быть  $\nu$  ( $C=N$ )

**Таблиця 7 – Отнесені полоси в ИК-спектре органопластика на основе поліарилата і арамідного волокна Винивлон**

Свягуючое ПАР		Амідні полоси				Волокно Винивлон	
		Амід I. $\nu_{(C=O)}$	Амід II. $\delta_{(N-H)}$			$\nu_{(N-H)}$	$\delta_{(N-H)}$
Естерная связь связующего, $\nu_{(C=O)}\text{ (с.)}, \nu_{(C-O)}$ свободная сопряженн. (пара) $\nu_{(C-O)}$ (мета)		$\nu_{(C-O-C)}$ , (оч. с., шир.) 1260-1210 (свободная) 1300-1050 (сопряж.)	своб. ф. ассон. ф.	своб. ф.	ассон. ф.	Амід III, $\nu_{(C-N)}$	свободная форма перекрытие полосы Амід II и Амід III
1735 [9]	$\nu_{as}, \nu_s$ 1100-1000 [9]	—	1705- 1665- 1650 (с.)	1665- 1625 (с.)	1530, 1260, 1515 1550	1570, 1300- 1250, 1515 (ср.)	1420-1405, 1300-1250
	—	—	—	—	+	1414,9 (сл., шир.) 1303,8 (оч. сл., шир.) не идентифиц.)	3440, 3460, 3320
					+	1435,6 (сл., шир.)	3300, 3300-3070
1734 (с., узк.)	$\nu_{as}=1166$ (оч. с., узк.) $\nu_s=1062$ (с., узк.)	1295 (ср., узк.) 1197 (оч. с., узк.)	—	—	—	—	—
1734 (ср., узк.)	1166 (с., узк.) 1063 (ср., узк.)	1297 (ср., узк.) 1197 (с., узк.)	—	1645 (ср., узк.) дублет 1601	1601 $\nu_{R-NH_3}$ (сл., узк.)	1408 (сл., шир.) 1297 (сл., узк.)	3300 (сл., шир.) (не идентифиц., сл. шир.)
75 / 25	0 / 100	100 / 0					
<small>ω, масс. % Torsionsfrequenz / Binnentorsion</small>							
<small>Пропадает <math>\delta_{(OH)}</math> в чистом полиарилате в карбоксильной группе <sup>2</sup>Появляется связанный <math>C=O</math> в амидной группе <sup>3</sup>Проявляется <math>\nu_{(C-N)}=1408\text{cm}^{-1}</math></small>							

**Таблица 8 – Отнесение полос в ИК-спектре органопластика на основе связующего полиарилата и волокна Терлон**

Эстерная связь ПАР, $\text{cm}^{-1}$		Замещ. в бенз.		Амидные полосы, $\text{cm}^{-1}$				Аминогруппы, $\text{cm}^{-1}$	
$\nu_{(\text{C=O})} (\text{с.}), \nu_{(\text{C=O})}$	$\nu_{(\text{C-O-C})}$	$\nu_{(\text{C-O-C})}$ , шир.		Амид I, $\nu_{(\text{C=O})}$		Амид II, $\delta_{(\text{N-H})}$		Амид III, $\nu_{(\text{C-N})}$	
свободная (мета-) ассоцииров. (пара-)	ассоцииров. (пара-)	СООН $\delta_{(\text{O-H})}$	СООН $\delta_{(\text{O-H})}$	свобод. форма	ассоц. форма	свобод. форма	ассоц. форма	в ближней и дальней области	1,4-замещ. в бенз. кольце $\delta_{(\text{O-H})}, \delta_{(\text{N-H})}$
1735	$v_{\text{as}} v_s$ 1100-10000	свобод. форма 1260, 1200	ассоц. форма 1300- 1050	1705- 1165, 1625 (с.) 1650 (с.)	1665- 1625 (с.)	1530, 1260, 1550	1570, 1300- 1250, 1515 (ср.)	перекр. с полосой Амид II, 1420-1405, 1300-1250	3440, 3460, 3320 3300- 3070, 500-450
–	–	–	–	–	–	1631,6 + не идентифиц. (оч. сл., шир.)	1303,81 1415 (сл., шир.) 1303,8 (сл., шир.)	3435,6 (с., шир.) 804,1 713,27 (сл., шир.) 545,15 (ср., шир.)	838,4 804,1 713,27 545,15
1734	$v_{\text{as}}=1166$ (оч. с., узк.) $v_s=1062$ (с., узк.)	–	1295 (ср., узк.) 1197 (оч., узк.)	718 810 868	–	–	–	–	804 810 868
1732	$v_{\text{as}}=1166$ (оч. с., узк.) $v_s=1062$ (с., узк.)	–	1295 (ср., узк.) 1197 (оч., с., узк.) 868 (сл., узк.)	718 (с., узк.) 811 (ср., узк.) 868 (сл., узк.)	–	1645 (оч. сл., узк.)	–	+ сл., оч. шир. обл. от 3400 до 1800 $\text{cm}^{-1}$ $\pi$ - $\pi$ -сопр., прерванное изопропил. радикалом	718 (с., узк.) – 1,3- замени. 811 (ср., узк.) 868 (сл., узк.)
% Thermalinsink / Термопоглощ., mass.		0 / 100	100 / 0	75 / 25					

## Выводы

В результате проведенных исследований изучен процесс термического разложения органопластиков состава: полиарилат - органическое волокно. Установлено, что изучаемые органопластики имеют достаточно высокую термостойкость и энергию активации процесса термодеструкции.

По результатам термического анализа определены механизм и кинетические параметры процесса термической деструкции исследуемых материалов с использованием метода Коатса-Редфера.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в органопластиках на основе полиарилатного связующего (75 масс. %) и волокна Вниивлон (25 масс. %) есть взаимодействие, причем, большее – со стороны волокна. Взаимодействие происходит по цепям сопряжений и по концевым группам ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ), фенольный гидроксил не принимает участие в этом взаимодействии. Возникают также межполимерные Н-связи и ионные взаимодействия между  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$ . Взаимодействие между связующим полиарилатом и волокном Терлон происходит на уровне амидных и амино-групп. Вероятно, вследствие изменения надмолекулярной структуры молекул волокна Терлон.

## Список литературы

- Буря А.И. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы / Буря А.И., Чигвинцева О.П., Сучилина-Соколенко С.П. – Днепропетровск : Наука и освіта, 2001. – 152 с.
- Буря А. И. Разработка способа получения и исследование свойств армированных пластиков / А. И. Буря, О. И. Пилипенко, Т. И. Рыбак // VI Konferencja Naukowo-Techiczna [«Nowe kierunki modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych»], (Rydzyna, 15–17 мая 1995 г.). – 1995. – С.44–53.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Липатов Ю. С. – М. : Химия, 1977. – 99 с.
- Шестак Я. Теория термического анализа : пер. с англ. / Шестак Я. – М. : Мир, 1987. – 456 с.
- Zuru A.A. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data / Zuru A.A., Whitehead R., Griffiths D.L. // Thermochim. Acta, 164, 1990. – P. 285–305.
- Исследование термодеструкции фенилена и углепластиков на его основе / Буря А.И., Арламова Н.Т., Холодилов О.В., Сытник С.В. // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2001. – Том 6, № 1. – С. 58–61.
- Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Эмануэль Н.М., Кнопре Д.Г. – М. : Высшая школа, 1969. – 432 с.

8. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / Коршак В.В. – М. : Наука, 1970. – 367 с.
  9. Гордон А. Спутник химика : пер. с англ. / Гордон А., Форд Р. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
  10. Исследование термостойкости органопластиков на ос-
- нове полисульфонамида, армированного волокном Кевлар / Буря А.И., Арламова Н.Т., Ван Сюйфэн и др. // Полимерний журнал. – 2015. – 37, №4. – С. 387–395.

Одержано 21.06.2017

**Буря О.І., Єрьоменко О.В., Арламова Н.Т., Конг Л. Дослідження впливу органічних волокон на термостійкість поліарилату**

*Досліджено процес термічного розкладу органопластиків на основі поліарилату. Експериментально вимірюна термостійкість розроблених матеріалів. За даними термічного аналізу визначено механізм і кінетичні параметри процесу термічної деструкції органопластиків на його основі з використанням методу Коатса-Редферна. Структурні перетворення на молекулярному рівні в органопластиках дослідженні методом ІЧ-спектроскопії.*

**Ключові слова:** органопластики, поліарилат, волокно, ІЧ-спектр, термостійкість, кінетичні параметри, механізм термодеструкції.

**Burya A., Yeromenko A., Arlamova N., Kong L. Investigation the influence of the organic fibers by thermo resistant of polyarilate**

*The process of thermal destruction of organic plastics based on polyarilate was investigated. Thermal resistant of the developed materials was experimentally measured. According to the thermal analysis mechanism and kinetic parameters of thermal destruction process of organic plastics using by Coates-Redfern method were identified. Structural transformations at the molecular level in organic plastics were studied using by IR-spectroscopy.*

**Key words:** organic plastics, polyarilate, fiber, IR- spectrum, thermal resistant, kinetic parameters, thermal destruction mechanism.

---