

УДК 678.01:54:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО
СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ФЕНИЛОНА

*C. Р. Рафикоз, И. А. Архипова, Л. Б. Соколов,
Н. И. Букетова, Т. И. Загуменнова, А. К. Жармагамбетов*

Недавно был предложен новый принцип стабилизации теплостойких полимеров, заключающийся в модификации полимерной цепи небольшим количеством галоидсодержащих фрагментов [1, 2]. В патентной литературе появляется все больше сведений о стабилизации полиамидов с помощью добавок ароматических галогенсодержащих соединений, таких, как бром- и иод-оксибензолы [3], галогенированные производные нафтилина [4], хлор-, бром- и иодсодержащие амины [5] и кислоты [6]. Представлялось интересным детальнее изучить возможность подобной стабилизации теплостойких полиамидов. С этой целью была исследована сравнительная термоустойчивость поли-(*m*-фениленизофталамида) (фенилона) [7], содержащего в цепи различные количества разных галогенов. Изучена кинетика термоокислительной и термической деструкции указанных полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дихлорангидрид изофталевой кислоты перегоняли перед синтезом в вакууме; т. пл. 43,6°.

m-Фенилендиамин марки ч.д.а. использовали без предварительной очистки.

Дихлорангидриды галогенизофталевых кислот (табл. 1) получали из соответствующих кислот * и PCl_5 , очищали перегонкой под вакуумом и охарактеризовывали по температуре кипения и эквивалентам нейтрализации.

Таблица 1

Хлорангидриды галогенизофталевых кислот

Хлорангидрид кислоты	$T_{\text{кип}},$ °С/мм рт. ст.	Эквивалент нейтрализации		Найдено, %		Вычислено, %	
		найдено	вычис- лено	С	галоген	С	галоген
4-хлоризофталевой	155/21	144,9	118,7	40,85	44,71	40,41	44,84
4-бромизофталевой	170/15	140,8	141,0	34,59	52,08	34,04	55,53
4-иодизофталевой	198/20	168,8	164,5	29,43	60,29	29,18	60,18

Полиамиды получали в эмульсионной системе тетрагидрофуран — вода по методике [9]. Модифицирующие добавки — дихлорангидриды галогенизофталевых кис-

* 4-Галогенизофталевые кислоты были синтезированы в лаборатории синтеза полупродуктов ВМС Института химических наук АН КазССР [8]; авторы выражают признательность Б. В. Суворову и Н. Р. Букейханову за предоставление этих продуктов.

лот — вводили вместе с дихлорангидридом изофтальевой кислоты в виде раствора в тетрагидрофуране. При введении добавки соответственно уменьшали навеску основного кислотного компонента — дихлорангидрида изофтальевой кислоты. После синтеза полимер отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100—120°. Удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера определяли в диметилформамиде, содержащем 5% хлористого лития; полученные значения удельной и логарифмической вязкости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения удельной и логарифмической вязкости полiamидов

Добавка	Количество добавки, мол. %	η_{ud}	η_{lg}
Без добавки	—	2,31	2,39
4-Бромизофталоилхлорид	1,0	1,33	1,69
	0,05	1,30	1,66
	0,025	1,52	1,84
4-Иодизофталоилхлорид	1,0	2,42	2,46
	0,05	1,49	1,83
	0,025	1,49	1,83
4-Хлоризофталоилхлорид	2,0	0,69	1,65
	1,0	1,17	1,55
	0,05	1,03	1,41

Таблица 3

Влияние концентрации галогенированных добавок на величину
кажущейся энергии активации термоокисления *

Добавка	Кажущаяся энергия активации (ккал/моль) при концентрации добавок, мол. %			
	0,025	0,050	1,00	2,00
Хлоризофталоилхлорид	—	34,3	31,4	29,7
Бромизофталоилхлорид	37,7	35,5	34,3	—
Иодизофталоилхлорид	35,9	40,5	40,5	—

* Величина кажущейся энергии активации термоокисления немодифицированного фенилона 33,2 ккал/моль.

За скорость окисления следили по изменению давления кислорода в замкнутой системе в интервале температур 330—380°. Термическую деструкцию проводили в токе аргона при 320—420°, изучая качественный и количественный состав выделяющихся при этом газов, а также кинетику накопления гель-фракций, ее набухаемость и изменение вязкости растворимой фракции прогретого полiamида.

Обсуждение результатов

Термоокисление полiamидов. Как видно из рис. 1, образцы, содержащие в цепи 0,025—0,05 мол. % бромированных фрагментов, окисляются при 340° в 1,8—1,9 раза медленнее, чем немодифицированный образец. Увеличение концентрации модифицирующей добавки снижает стабилизирующий эффект. Введение бромированных фрагментов приводит к увеличению термоустойчивости поли-(*m*-фениленизофталамида); причем наилучший эффект во всем исследованном интервале температур достигается при введении в цепь полимера небольшого количества атомов брома — 0,025—0,05 мол. % (рис. 2, табл. 3). Стабилизирующий эффект понижается с увеличением как концентрации добавки, так и температуры

окисления: для образца, содержащего в полиамидной цепи 0,05 мол.% бромированных фениленовых звеньев, скорость окисления ниже, чем для немодифицированного образца в 1,7; 1,5; 1,4 раза для 330, 340 и 380° соответственно. Это можно объяснить тем, что свободные радикалы и атомы галогенов, образующиеся при разрыве связи углерод — галоген, как и обычные антиоксиданты [10], могут способствовать как ингибираванию, так и инициированию окислительных процессов. Увеличение количества галогенсодержащих фрагментов и повышение температуры неизбежно вызывает возрастание концентрации активных центров, что приводит к повышению скорости поглощения кислорода, т. е. к уменьшению ингибирующего эффекта.

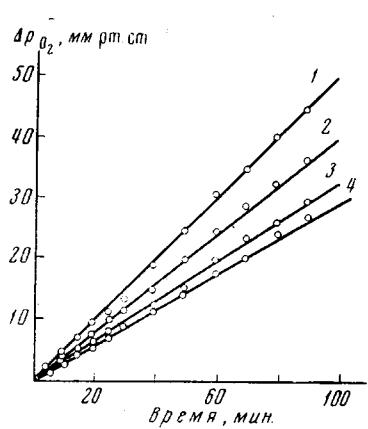


Рис. 1

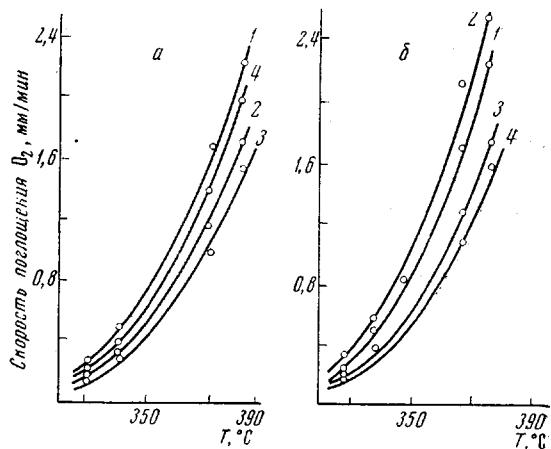


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе термоокисления при 340° фенилона обычного типа (1) и полученного с добавками 4-бромизофталоилхлорида в количестве 1 (2), 0,05 (3) и 0,025 мол. % (4)

Рис. 2. Температурная зависимость скорости окисления обычного фенилона (1) и образцов, полученных с добавками 0,05 (а) и 1 мол. % (б), хлор- (2), бром- (3) и иодизофталоилхлорида (4)

В случае модификации полиамида небольшим количеством хлорсодержащих фрагментов (0,05 мол. %) эффект стабилизации несколько ниже, чем при введении в полимерную цепь такого же количества атомов брома. Образцы, содержащие 1—2 мол. % хлорированных фениленовых звеньев, окисляются в 1,3—1,4 раза быстрее, чем немодифицированный образец, и характеризуются меньшей энергией активации термоокисления. В этом случае участие атомов хлора (как наиболее активных в ряду галогенов) в реакциях инициирования преобладает над ингибирированием.

При использовании в качестве модифицирующей добавки хлорангидрида 4-иодизофталевой кислоты наблюдается увеличение стабилизирующего эффекта с ростом количества иодсодержащих фрагментов от 0,025 до 1,0 мол. %. По-видимому, атомы иода в этих условиях недостаточно активны, чтобы участвовать в реакциях инициирования.

Таким образом, для всех исследованных модифицирующих добавок существуют оптимальные концентрации, при которых наблюдается увеличение устойчивости полиамида к термоокислению. Введение добавки в количестве, превышающем некоторое предельное значение, приводит к снижению стабилизирующего эффекта, а иногда и к ускорению термоокислительной деструкции. Это предельное значение тем ниже, чем выше активность атома галогена, образующегося при распаде модифици-

рующей добавки. Активность, в свою очередь, определяется как природой галогена, так и температурой термоокисления.

Термическая деструкция. Закономерности старения полиамидов при относительно низких температурах, предшествующих началу потери в весе, были исследованы на примере двух образцов поли-(*m*-фениленизофтalamида): обычного типа и образца, оказавшегося наиболее устойчивым к термоокислению, модифицированного добавкой 0,05 мол.% бромизофталоилхлорида. Предварительные исследования термоокислительной деструкции при 360—380° методом термогравиметрии показали, что весовые потери при этом для немодифицированного фенилона составляют 1—3%. Однако многие свойства полиамида в этих условиях

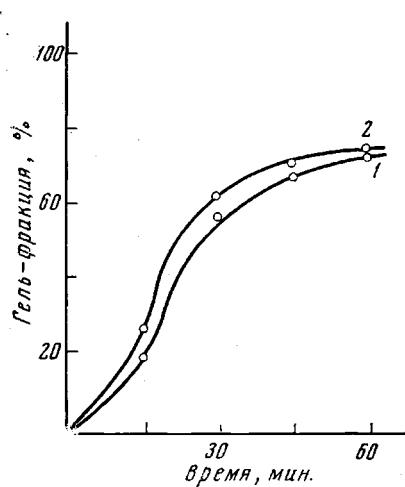


Рис. 3. Кинетика накопления гель-фракции в процессе термического старения в инертной атмосфере при 370° фенилона обычного типа (1) и образца, модифицированного добавкой 0,05 мол.% бромизофталоилхлорида (2)

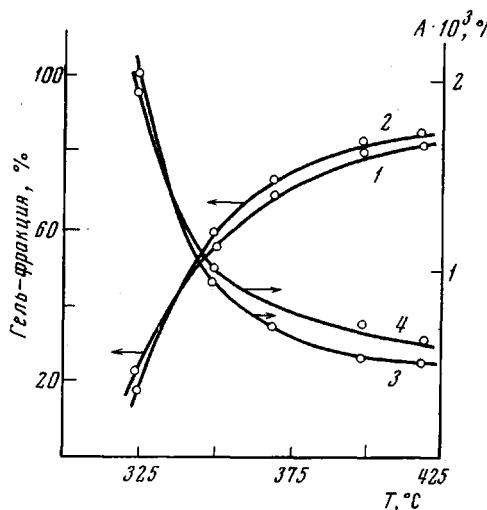


Рис. 4. Температурная зависимость изменения содержания гель-фракции (1, 2) и ее набухаемости (A) (3, 4) при термическом старении в течение 60 мин. фенилсна (1, 3) и образца, модифицированного добавкой 0,05 мол.% бромизофталоилхлорида (2, 4)

необратимо изменяются. Так, например, после старения в вакууме в течение 1 часа уже при 300° было отмечено изменение механических свойств полиамидных пленок. Если для исходного фенилона прочность на разрыв составляла 730, то после прогревания прочность на разрыв возрастила до 1040 кГ/см². Исходя из этих фактов, а также литературных данных о низкотемпературном старении ароматических полиамидов [11], можно полагать, что на начальных стадиях термического старения преобладают процессы структурирования, приводящие к разветвлению и спивке молекул.

Для более детального исследования природы старения была изучена кинетика накопления гель-фракции, ее набухаемость и изменение вязкости растворимой части навески обычного и бромсодержащего полиамида при нагревании в инертной атмосфере в интервале температур 325—420°. Уже при 325° было отмечено появление гель-фракции, содержание которой заметно увеличивается с ростом температуры. Из рис. 3 видно, что для обоих образцов кривые накопления гель-фракции сходны и приближаются к некоторому предельному значению.

Температурная зависимость изменения содержания гель-фракции и ее набухаемости показывают (рис. 4), что во всем исследованном диапа-

зоне температур характер изменения этих параметров как для фенилена обычного типа, так и для модифицированного образца сходен. Таким образом, при термическом старении, начиная с 325° , в исследованных полимерах интенсивно развиваются процессы сшивания полиамидных цепей. Поскольку наличие атомов брома не влияет на этот процесс, представляется весьма вероятным, что реакция гелеобразования имеет природу, отличающуюся от радикальной.

Результаты исследования вязкости растворимой части полиамидов в процессе термического старения представлены на рис. 5. Как оказалось, во всем исследованном интервале температур наблюдается интенсивное понижение вязкости полиамида как в случае обычного, так и модифицированного образцов.

Несколько меньшая начальная скорость падения вязкости в случае бромсодержащего образца фенилена связана,

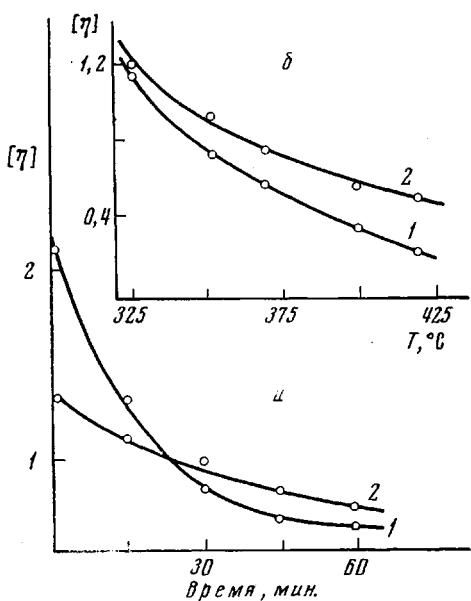


Рис. 5

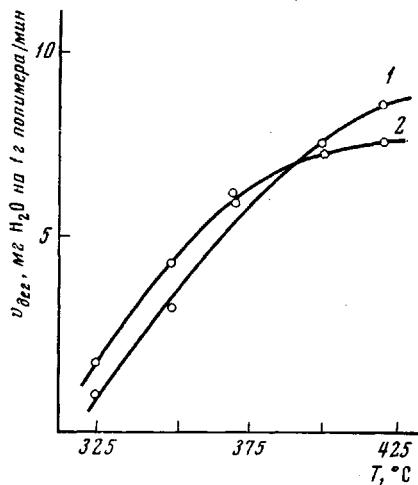


Рис. 6

Рис. 5. Изменение характеристической вязкости в процессе термического старения обычного фенилена (1) и образца, модифицированного 0,05 мол.% бромизофталоилхлорида (2):
а — температура 370° , б — продолжительность старения 60 мин.

Рис. 6. Температурная зависимость начальной скорости выделения воды $v_{\text{дег}}$ при термическом старении фенилена обычного типа (1) и образца, модифицированного добавкой 0,05 мол.% бромизофталоилхлорида (2)

по всей вероятности, с тем, что исходная вязкость модифицированного полиамида значительно ниже, чем обычного.

Полученные данные показывают, что в процессе термического старения полиамидов параллельно протекают реакции как структурирования, так и деструкции полимерных цепей. На основании измерения количества растворимой фракции S в образцах фенилена после старения при 370° по формуле Чарлзби [12] было рассчитано количественное соотношение вероятностей разрыва и образования сшивочных структур (P_0 / q_0).

$$S + \bar{S} = P_0/q_0 + \frac{1}{q_0} u \tau \quad (1)$$

Как видно из табл. 4, при старении как обычного, так и бромсодержащего образцов фенилена процесс структурирования преобладает над деструктивным.

Уравнение (2) позволяет рассчитать количество растворимой фракции при бесконечном увеличении времени прогревания [13]

$$S_{\infty} = P_0 / q_0 + 0,5(1 - \sqrt{1 - 4P_0 / q_0}) \quad (2)$$

Рассчитанные значения предельного содержания растворимой S_{∞} и гель-фракции G_{∞} , приведенные в табл. 4, хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 3).

Для выяснения природы реакций, протекающих на начальных стадиях старения, большой интерес представляет анализ продуктов термического превращения полiamидов.

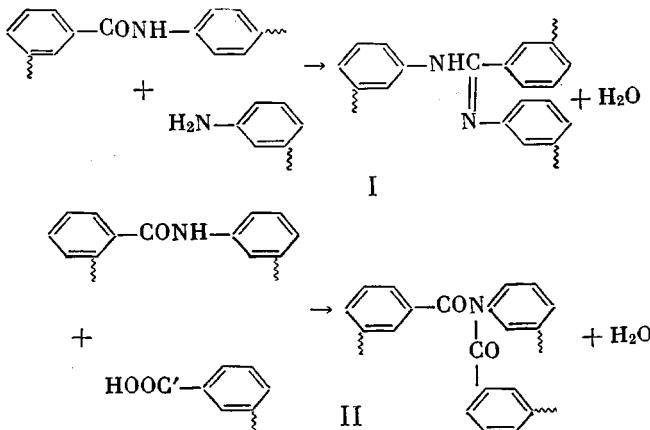
Таблица 4

Изменение содержания растворимой фракции S и соотношение вероятностей разрыва и образования спиральных структур P_0/q_0 в процессе термического старения образцов фенилонов при 370°

Полиамид	Время старения, мин.	S	$V\bar{S}$	$S+V\bar{S}$	P_0/q_0	S_{∞}	G_{∞}
Немодифицированный фенилон	0	1,000	1,000	2,000			
	15	0,800	0,895	1,695			
	30	0,440	0,663	1,103	0,50	0,135	0,865
	45	0,330	0,575	0,905			
	60	0,270	0,520	0,790			
Фенилон, модифицированный добавкой 0,05 мол. % бромизофталоилхлорида	0	1,000	1,000	2,000			
	15	0,730	0,855	1,585			
	30	0,370	0,609	0,979	0,43	0,105	0,895
	45	0,290	0,539	0,829			
	60	0,250	0,501	0,751			

Как оказалось, в интервале температур 325—400° единственным летучим продуктом является вода. Как видно из рис. 6, в интервале температур 325—385° кривые дегидратации у обоих исследованных полiamидов близки, однако в случае модифицированного образца общее количество выделившейся воды несколько больше.

Поскольку процесс гелеобразования сопровождается выделением в качестве летучего продукта только воды, можно полагать, что в этом случае происходит взаимодействие концевых групп с амидной группой полимерной цепи [14, 15]



При этом наличие большого количества концевых групп в случае более низкомолекулярных образцов должно способствовать ускорению де-

гидратации. Действительно, из рис. 6 видно, что в случае модифицированного образца, исходная удельная вязкость которого составляла 1,30, выделение воды несколько более интенсивно, чем в случае немодифицированного полиамида с исходной удельной вязкостью 2,31. Вода, выделяющаяся по реакциям (I) и (II), может гидролизовать амидные связи, приводя к понижению молекулярного веса полимера и образованию новых концевых амино- и карбоксильных групп. Последние вновь могут участвовать в реакциях (I) и (II), способствуя тем самым увеличению количества разветвленных структур, взаимодействие которых по указанной схеме приводит к сшивке.

Данные рис. 6 показывают, что при температуре выше 385° в случае модифицированного образца имеется некоторая тенденция к уменьшению скорости дегидратации по сравнению с немодифицированным полиамидом. Другими словами, с повышением температуры обнаруживается некоторый стабилизирующий эффект при введении атомов брома в полимерную цепь. Это указывает, по нашему мнению, на то, что в процессе старения начинают реализоваться радикальные реакции, приводящие к более глубокому распаду полимера. Действительно, выше 400° среди летучих продуктов наряду с водой обнаруживается CO₂, количество которой растет с повышением температуры.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование термического и термоокислительного старения при 320—380° поли-*m*-фениленизофтальамида обычного типа и образцов, содержащих в цепи различные количества галогенированных фениленовых фрагментов.

2. Показано, что модификация полиамидной цепи небольшим количеством галогенов приводит к понижению скорости термоокисления. Введение галогенсодержащих добавок в количестве, превышающем некоторое предельное значение, способствует ускорению радикальных термоокислительных реакций.

3. Термическое старение, в процессе которого протекают преимущественно молекулярные и ионные реакции, не замедляется при введении в полимерную цепь атомов галогенов.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
24 IV 1970

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, В. В. Родз, Докл. АН СССР, 171, 115, 1966.
2. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева и др., Высокомолек. соед., А11, 2043, 1969.
3. А. Е. Чамп, Н. В. Steinmann, Пат. США 3341492, 1967; РЖХим, 1969, 3C606.
4. С. Фудзии, Х. Хаттори, Яп. пат., 8617, 1968; РЖХим., 1969, 13C577.
5. J. C. Twilley, F. P. Poznick, Пат. США 3294735, 1966; РЖХим., 1968, 16C238.
6. Пат. ФРГ 1188282, 1965.
7. Л. Б. Соколов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов и др., Пласт. массы, 1967, № 9, 91.
8. Б. В. Суворов, Н. Р. Букейханов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1970, № 4, 83.
9. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
10. М. Б. Нейман, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 404.
11. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 57, 1969.

12. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
13. C. V. Stephenson, W. S. Wilcox, J. Polymer Sci., A1, 274, 1963.
14. С. Р. Рафиков, Труды Международного симпозиума в Висбадене, 4, 13, 1959.
15. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.

STUDY OF THERMAL AND THERMAL-OXIDATIVE AGEING AND STABILIZATION OF PHENYLONE

*S. R. Rafikov, I. A. Arkhipova, L. B. Sokolov, N. I. Buketova,
T. I. Zagumennova, A. K. Zharmagambetov*

Summary

A comparative study of the kinetics of thermal oxidation of poly(*m*-phenylene isophthalamide) of the ordinary kind and that modified by halogen-containing aromatic fragments has shown that decrease of the thermal oxidation rate is favored by the presence in the polymer chain of a small amount of halogen atoms whose efficiency varies in the series Br > I > Cl. Thermal ageing, which seems to involve mostly molecular and ionic reactions, is not retarded by introduction of halogens into the polymer chain.