

Выводы

Усовершенствована методика определения изотактичности полибутена-1, в результате чего на два порядка сокращается время, необходимое для анализа.

Грозненский филиал
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
13 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Кисиока, Н. Янагисава, Кобунси Караку, 19, 667, 1962.

ON THE TECHNIQUE OF ASSESSMENT OF STEREOSPECIFICITY OF POLYBUTENE-1

V. P. Popov

Summary

An improvement has been made of the technique of assessment of stereospecificity of polybutene-1 which involves transition of the sample studied into the stable hexagonal modification. It is shown that uniaxial pre-stretching of a polybutene film prepared for the investigation permits to achieve this transition almost instantaneously. The proposed technique of the sample preparation reduces by two orders of magnitude the time required for the analysis.

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПО КИНЕТИКЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

*Э. Н. Полякова, В. А. Чубаров, В. С. Арефьев,
Ю. В. Жердев, А. Н. Королев*

Кинетику термодеструкции полимерных материалов обычно исследуют по потерям в весе при постоянной температуре или в процессе нагрева. Отсюда определяют энергию активации и другие кинетические параметры процесса термодеструкции. Одним из наиболее быстрых и доступных методов исследования кинетики этих процессов является ТГА [1—4]. Весовые методы ТГА не дают возможности судить о доле газообразных продуктов деструкции. Особенно это относится к процессам, связанным с выделением водорода и других веществ с малым молекулярным весом, точность определения количества которых весовыми методами невелика. Между тем, исследование процесса газовыделения может дать добавочную информацию о кинетике и механизме процессов термодеструкции. Большой интерес представляет также совместное изучение в процессе нагрева полимера общих потерь в весе и газовыделения.

В опубликованных ранее работах [5—8] выделение газообразных продуктов деструкции регистрировали, как правило, по изменению давления в замкнутом объеме при постоянной температуре. При этом не учитывали жидкие и смолообразные продукты, обладающие низкой упругостью паров, доля которых бывает часто достаточно велика. В работе [9] описан метод исследования кинетики деструкции полимеров по скорости выделения газообразных продуктов при программируемом нагреве образцов. При этом скорость газовыделения определяли по давлению выделяющихся газообразных продуктов при постоянной откачке, т. е. определяли падение давления на трубопроводах установки. Однако в этой работе не рассмотрена возможность качественной обработки получаемых таким образом результатов.

Цель данной работы — создание установки для исследования кинетики газовыделения и сравнения получаемых кинетических параметров с данными других методов. Разработанная нами вакуумная установка позволяет исследовать кинетику газовыделения полимеров при постоянной температуре или при ее возрастании с постоянной скоростью. На установке можно определять количество выделяющихся при нагреве газов и скорость газовыделения. В первом случае регистрируется изменение давления в замкнутом объеме при изотермическом нагреве образца или

при нагреве с заданной скоростью; во втором — записывается изменение давления газообразных продуктов на диафрагме при постоянной откачке. Постоянная времени прибора невелика — откачка рабочей части установки от давления 0,2 до 0,05 мм происходит менее чем за 1 мин. При этих условиях можно считать, что поток через диафрагму пропорционален скорости выделения газообразных продуктов, образующихся при деструкции полимера. Кривые зависимости изменения падения давления на диафрагме от температуры в дальнейшем будем называть дифференциальными кривыми газовыделения. Образцы полимера, измельченного в порошок с размером частиц не более 50 мк, помещали в кварцевые лодочки. Навеска полимера при определении скорости газовыделения составляла несколько миллиграмм, а при снятии интегральных кривых газовыделения — 150—500 мг. Лодочки вводили в пробирки из кварцевого стекла. Измерения производили в разных пробирках, потому что при измерении интегрального газовыделения выделяется значительное количество смелообразных продуктов, загрязняющих установку и затрудняющих получение высокого вакуума, необходимого при получении дифференциальных кривых. Нагрев образца до 1100° осуществляли в трубчатой печи. Температуру образца измеряли термопарой, помещенной около дна кварцевой пробирки, и регистрировали на электронном потенциометре ЭПП-09. Предварительными опытами было установлено, что при используемых нами сравнительно небольших скоростях нагрева (до 5 град/мин) температура полимера, распределенного в лодочке в виде тонкого слоя, практически не отличается от температуры стенки пробирки. Температуру печи контролировали с помощью электронного потенциометра ЭПВ-2-11А. Для повышения температуры печи с постоянной скоростью в цепь измерительной термопары подавали электродвигущую силу противоположного направления с реохорда, по которому двигался контакт со скоростью 1 оборот за 8 час. Скорость подъема температуры регулировали напряжением, подаваемым на реохорд. При определении количества газообразных продуктов (навеска 150—500 мг) давление в системе измеряли ртутным манометром, в который была впаяна платиновая проволока. Эффективный объем этой части установки при различных температурах пробирки был предварительно определен с помощью калибровочной емкости. Изменение давления регистрировали на потенциометре ЭПП-09 по изменению падения напряжения на платиновой проволоке при перемещении ртути. Для устранения влияния сопротивления подводящих проводов в измерительную цепь введен потенциометр для смещения нуля ЭПП-09. Вакуум порядка 10⁻² мм создавался в этой части системы ротационным насосом.

При измерении скорости газовыделения (навеска — несколько мг) давление перед диафрагмой регистрировали также на потенциометре ЭПП-09 с помощью манометрической лампы ЛТ-2. Сменную диафрагму из фольги или полимерной пленки устанавливали в кране перед диффузионным насосом. Питание реохорда, ламп и нити манометра осуществляли с помощью специального стабилизатора тока, собранного на основе двухполупериодного выпрямителя на диодах Д7А. Для стабилизации тока на выходе выпрямителя помещен П-образный фильтр и диод Д815А с балластными сопротивлениями. В схеме установки предусмотрен кран для заполнения выделившимися газообразными продуктами деструкции газовой кюветы ИК-спектрометра UR-10 или ампул для масс-спектрометра, что позволяет определить качественный состав продуктов деструкции на любой стадии процесса.

Диаметр диафрагмы в наших опытах не превышал 1 мм и ее толщина была менее 0,1 мм, что при использованных нами давлениях обеспечивало условия молекулярной эффузии. Перенос газа через отверстие в этих условиях может быть определен из выражения [10]

$$\Delta m = (p_1 - p_2) S t K \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}, \quad (1)$$

где Δm — количество газа (г), переносимое через отверстие; p_1 и p_2 — давление газа с одной и другой стороны диафрагмы; S — площадь отверстия; t — время истечения, сек.; M — молекулярный вес газа; T — температура газа, °К; K — коэффициент Клаузинга, зависящий от формы отверстия, который для нашего случая рассчитывается по формуле $K = 1 / (1 + 0,5l/r)$, где r — радиус отверстия; l — длина канала отверстия.

Вследствие того, что в нашем случае $p_1 \gg p_2$ значением p_2 можно пренебречь [10]. Тогда скорость реакции может быть записана в форме

$$v = dm / dt = p_1 \cdot S \cdot K \sqrt{M / 2\pi R T} \quad (2)$$

При рассмотрении экспериментальных кривых, полученных при помощи термопарных ламп ЛТ-2, следует иметь в виду, что сигнал этих ламп можно считать пропорциональным давлению только при постоянном составе газовой смеси [11]. Обычно термопарные лампы калибруют по воздуху. Давление другого газа можно найти из соотношения $p = q \cdot p_B$, где p_B — давление воздуха, соответствующее показаниям лампы, а q — коэффициент, зависящий от теплопроводности газа. Значения q для некоторых газов и паров приведены в [11]. Особенно большие отличия на-

блюдаются для водорода. Это затрудняет пересчет полученных кривых в интегральные кривые, по которым можно было бы определять общее количество газообразных веществ. Такой пересчет путем графического интегрирования может быть выполнен только для тех случаев, когда известен состав продуктов, или, по крайней мере, известен средний коэффициент пересчета давления для продуктов деструкции данного полимера. Однако в пределах одного пика на кривой, когда, как будет показано ниже, состав продуктов можно считать постоянным, сигнал ламп ЛТ-2 пропорционален давлению и, следовательно, скорости деструкции полимера.

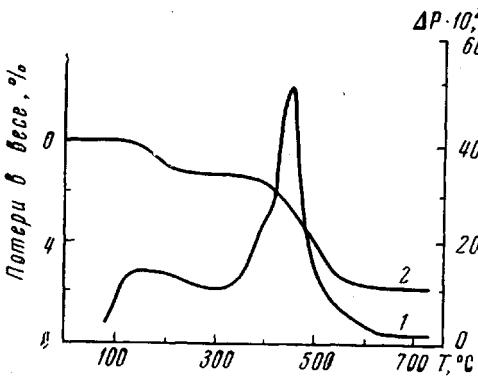


Рис. 1

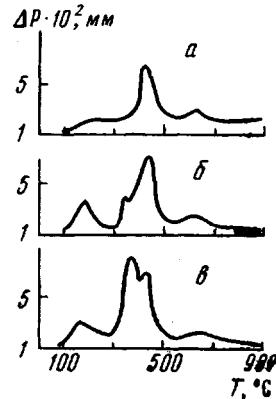


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальная кривая газовыделения (1) и термогравиметрическая кривая (2) разложения полиалюмофосфата

Рис. 2. Дифференциальные кривые газовыделения для эпоксидного пластифицированного полимера с аминным отвердителем (а), то же с антиприреном (борная кислота) (б) и полимера, армированного лентой из хлопкового волокна (в)

Для количественных расчетов установку предварительно калибровали по веществу, выделяющему в определенной температурной области известные продукты. В качестве такого вещества в работе использовали алюмофосфат, дифференциальная кривая газовыделения которого представлена на рис. 1. Продуктом, выделявшимся при нагреве алюмофосфата, является вода. Было вычислено количество выделяющейся воды по второму максимуму в температурной области $320-520^\circ$. Далее для этого же образца получена термогравиметрическая кривая (рис. 1). Потери воды для этого вещества, определенные нами для температурной области $320-520^\circ$, совпадают с результатами, которые приведены в литературе [12]. Отсюда было определено гидравлическое сопротивление системы. Скорость газовыделения v (г/сек) рассчитывали по уравнению

$$v = \rho_{\text{изм}} q \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{изм}}$ — давление в системе (мм), измеренное опытным путем; ρ — коэффициент, учитывающий сопротивление системы.

Для отверстия диаметром $\sim 0,5 \text{ мм}$ при 293° K имеем

$$v = 2,88 \cdot 10^{-6} \rho_{\text{изм}} q \sqrt{M}$$

При измерении суммарного количества газообразных продуктов основным источником ошибок, как уже указывалось, является присутствие веществ с равновесной упругостью паров (при комнатной температуре) более нескольких миллиметров, которые могут частично конденсироваться на стеклах установки. Для устранения этой ошибки необходимо снимать кривые газовыделения с различными навесками полимера и экстраполировать зависимость удельного газовыделения от навески к нулю. Значения, полученные из интегральной кривой, учитывают объем всех продуктов, имеющих равновесную упругость пара при комнатной температуре более нескольких миллиметров.

Большой интерес представляет вопрос о возможности расчета кинетических параметров реакций отверждения и термодеструкции полимеров из данных по газовыделению. Интегральные кривые, если они не зависят от количества деструктируемого вещества, могут быть рассчитаны по методам, которые применяются для расчета кривых ТГА [1—4]. Нами были сопоставлены значения энергии активации E , рассчитанной для ряда кремнийорганических полимеров из кривых ТГА и интегральных кривых газовыделения. Совпадение E было достаточно хорошим. Степень

превращения P определяли как отношение p_T / p_{1000} , где p_T — давление при данной температуре, p_{1000} — давление продуктов реакции при 1000° , т. е. в конце процесса деструкции.

Одним из основных преимуществ описываемого метода является возможность производить анализ газообразных продуктов на разных стадиях процесса. Если в какой-то области температур от T_1 до T_2 выделяется главным образом только одно газообразное вещество, как это наблюдалось нами во многих случаях, то можно найти кинетические параметры для реакции выделения именно этого вещества. В этом случае степень превращения $P = (p_T - p_{T_1}) / (p_{T_2} - p_{T_1})$.

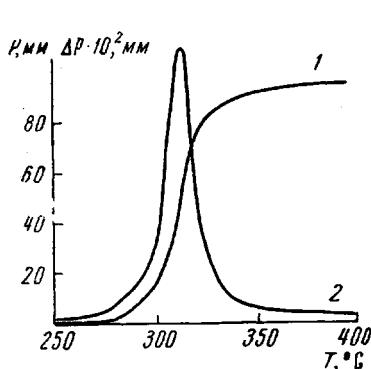


Рис. 3

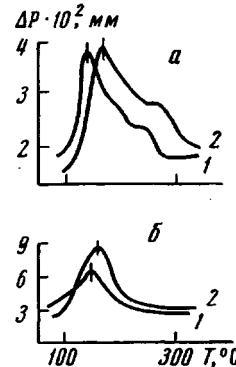


Рис. 4

Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые газовыделения отверженной метилтетрагидрофталевым ангидридом эпоксициануровой смолы

Рис. 4. Дифференциальные кривые газовыделения процесса имидизации полiamидоимидов на основе тримеллитового ангидрида и диаминодифенилового эфира (а) и тримеллитового ангидрида и *m*-фенилендиамина (б), снятые при скоростях нагрева 1 (1) и 4 град/мин (2)

Более сложным является расчет кинетических констант из дифференциальных кривых газовыделения. Как правило, они имеют несколько максимумов (рис. 2), которые в некоторых случаях частично перекрывают друг друга. При анализе продуктов, выделяющихся в области температур, соответствующих каждому максимуму, было установлено, что для исследованных нами типов полимеров (эпоксидные, кремнийорганические, фенольные, полиимидные) при отверждении и при термодеструкции каждый максимум соответствует главным образом какой-то одной реакции, сопровождающейся выделением одного или двух продуктов. Следовательно, определение кинетических параметров реакции для данного пика позволяет получить их значение для определенной реакции, а не всего процесса, состоящего из нескольких стадий. Однако при расчете следует иметь в виду, что в общем случае E неизвестно; мы получаем не скорость реакции газовыделения, а величину, ей пропорциональную. Из обычной формы зависимости скорости реакции от температуры (3)

$$v = dc/dt = A \cdot e^{-E/RT} (1 - P)^n$$

(где A — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, n — порядок реакции, t — время, R — газовая постоянная, P — степень превращения полимера) следует, что из дифференциальных кривых можно определить E и n , но не A .

Наиболее удобным методом определения E являются, естественно, дифференциальные методы [3], лучше с несколькими скоростями нагрева. Если максимумы сильно накладываются друг на друга, единственным пригодным методом нахождения E является определение сдвига температур максимума в зависимости от скорости нагрева [4]. Если же максимумы достаточно хорошо разделяются, то, найдя интегральную кривую для данного пика графическим интегрированием, можно применять любые методы расчета [1—4]. В частности, оказалось удобным применение метода Фримена — Кэрролла [4]. Ниже приведено несколько примеров применения этих методов к исследованию термодеструкции полимеров.

На рис. 2 дана зависимость скорости газовыделения от температуры для эпоксидного материала с разным составом. Из полученных кривых видно, что в определенных температурных интервалах имеются четко выраженные пики, свидетельствующие о выделении газообразных продуктов деструкции. С введением нового компонента на дифференциальной кривой появляется пик, характеризующий деструкцию введенного компонента. Из этих данных следует, что в некоторых случаях суммарный процесс термодеструкции можно разделить на стадии, характери-

зующие термическую деструкцию отдельных компонентов, входящих в состав исследуемого материала.

Выше указывалось, что описанная в настоящей работе установка позволяет определить суммарное количество выделившихся газов. В качестве примера могут служить интегральная и дифференциальная кривые газовыделения (рис. 3) эпоксициануровой смолы, отверженной тетраметилтетрагидрофталевым ангидридом. При этом выделяются газообразные продукты с высокой упругостью пара, не конденсирующиеся при комнатной температуре, что позволяет использовать интегральную кривую для расчета кинетических констант. Энергия активации, рассчитанная из интегральной кривой по методу [13], равна 45,7 ккал/моль. С помощью ИК-спектрометра в газообразных продуктах деструкции были обнаружены в основном CO_2 и CO . Механизм образования двуокиси углерода и окиси углерода в температурной

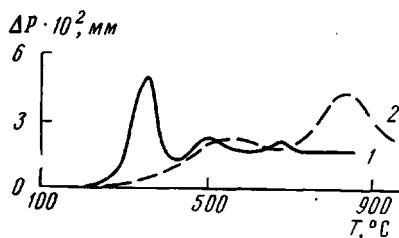


Рис. 5. Дифференциальные кривые газовыделения эпоксидной ЭДТ-10 (1) и полифенилметилсилоксановой смолы (2)

области 260—360° при термодеструкции эпоксидных смол, отверженных соединениями такого типа, описан в работе [14]. Необходимо, однако, считаться с тем, что в горячей печи возможно дальнейшее разложение продуктов деструкции; это может повлечь за собой добавочное увеличение давления, долю которого учесть невозможно.

Приведенные на рис. 4 дифференциальные кривые газовыделения, снятые для двух различных полиамидиомидов при разных скоростях нагрева, позволяют определить E процесса имидизации полимеров. С этой целью нами использован метод [3], основанный на смещении максимумов кривых, которые получены при различных скоростях нагрева образца. Вычисленные значения E для этих образцов равнялись соответственно 16,6 и 25,7 ккал/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [15]. На рис. 5 приведена зависимость скорости газовыделения от температуры для эпоксидного и кремнийорганического полимеров. Собрав и проанализировав газообразные продукты, выделяющиеся в температурном интервале каждого пика в отдельности, можно представить механизм термодеструкции на различных стадиях разрушения полимера. Так, процесс деструкции эпоксидной смолы ЭДТ-10 включает три реакции (рис. 5, кривая 1). В результате первой, согласно данным ИК-спектроскопии, выделяется в основном ацетальдегид (350°), основным продуктом второй реакции является метан (450—550°) и третьей — водород и окись углерода. Дифференциальная кривая газовыделения для полифенилметилсилоксановой смолы (рис. 5, кривая 2) указывает на протекание двух реакций. Продуктом первой является бензол, а второй — метан и водород. Проведенные расчеты E по методу [3], основанному на смещении максимумов кривых, которые были получены при различных скоростях нагрева, дали следующие значения E для эпоксидной смолы: первая реакция проходит при значении $E = 37,0$, вторая — 86,0 ккал/моль. Для третьей реакции энергию активации по данному методу рассчитать не удалось ввиду нечеткой формы пика. Полученные значения энергии активации процессов деструкции эпоксидной смолы близки к имеющимся в литературе [16].

Кроме того, были исследованы некоторые другие кремнийорганические полимеры, для которых также получено хорошее совпадение энергии активации с величиной, определенной из термогравиметрических исследований.

Таким образом, описанный в работе метод исследования дает возможность рассчитывать кинетические параметры не только брутто-процесса, но и отдельных реакций, сопровождающих отверждение или деструкцию полимеров.

Выводы

Описана вакуумная установка, позволяющая исследовать кинетику газовыделения полимеров при нагреве. Показана возможность расчета кинетических параметров различных реакций из данных по газовыделению.

Поступила в редакцию
13 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Chin, Appl. Polymer Symposia, 1966, N. 2, 25.
 2. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
 3. I. H. Flynn, Z. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, 70A, 487, 1966.
 4. Л. Райх, Д. Леви, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968.
 5. А. И. Сиднев, Ю. В. Хвашевская, И. Л. Зубков, Пласт. массы, 1968, № 6, 1968.
 6. L. G. McNeill, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2479, 1966.
 7. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
 8. L. G. McNeill, D. Neill, Europ. Polymer J., 6, 569, 1970.
 9. Mc Gough, S. Kottle, J. Polymer Sci., B5, 719, 1967.
 10. А. В. Суворов, Термодинамическая химия парообразного состояния, изд-во «Химия», 1970.
 11. Б. И. Королев, Основы вакуумной техники, изд-во «Энергия», 1964.
 12. В. М. Медведева, А. А. Медведев, И. В. Тананаев, Изв. АН СССР, неорганич. материалы, 1965, 217.
 13. A. W. Coats, Polymer Letters, 3, 917, 1965.
 14. S. Freeman, A. Aron, J. Becker, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2849, 1968.
 15. Э. Иофбаум, Диссертация, 1966.
 16. Сб. Старение и стабилизация полимеров под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
-

STUDY OF POLYMER DEGRADATION FROM THE KINETICS OF EVOLUTION OF GASEOUS PRODUCTS

*E. N. Polyakova, V. A. Chubarov, V. S. Aref'ev,
Yu. V. Zherdev, A. Ya. Korolev*

Summary

A method for investigation of polymers degradation from the kinetics of gaseous products evolution is described as well as a scheme of the equipment used. The possibility of a quantitative treatment of the results obtained from the rate of gas evolution is considered. It is shown, as exemplified by degradation of a number of polymers, that using the suggested method, it is possible to calculate the kinetic parameters not only of the overall process, but also of separate reactions involved in polymer degradation.
