

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ

*А. Т. Калашиник, Н. В. Михайлов, В. Я. Ефремов,
Н. П. Паникарова, А. М. Щетинин*

Известно, что ценные свойства технических полимеров могут быстро ухудшаться в процессе эксплуатации под действием самых разнообразных факторов, главными из которых являются тепло, солнечная радиация и кислород. Реакции, протекающие при разрушении полимерных материалов и, в конечном итоге, приводящие к разрушению изделий, могут маскироваться вторичными процессами, возможными вследствие малой теплопроводности полимеров и малых скоростей диффузии низкомолекулярных продуктов распада из глубинных слоев полимера.

Скорость диффузии играет также решающую роль при реакции между полимером и реагентами с небольшим молекулярным весом. Если, например, скорость диффузии кислорода в полиамид недостаточно велика, чтобы поддерживать его постоянную концентрацию в образце, то диффузия становится процессом, определяющим скорость реакции. Следовательно, в этом случае количественные кинетические измерения невозможны. Эти же эффекты могут проявляться при гетерогенных реакциях гидролиза.

Поэтому очень важно при изучении деградации полимеров использовать как можно меньшие навески полимерных образцов. Это делает очень малой вероятность того, что диффузия или теплопроводность будут процессами, определяющими скорость реакции.

В работах, посвященных изучению деградации полимеров масс-спектроскопическими методами, для идентификации продуктов распада проводили предварительное накопление этих продуктов. В связи с этим исследователи имели дело со сравнительно большими навесками исходного материала и проводили реакцию до глубоких стадий. Свойства же полимера как материала теряются на более ранних первичных стадиях процесса разрушения, которые и представляют наибольший интерес.

В настоящей работе описана методика изучения деградации полимеров на ранних стадиях процесса распада с помощью масс-спектрометра МХ-1303 и проведено изучение термостойкого полиамида — поли-4,4'-дифенилсульфидтерефталамида.

Экспериментальная часть

Навеску полимера помещали в ампулу, которую подпайвали непосредственно к системе напуска масс-спектрометра. Система напуска (рис. 1) состояла из ампулы с навеской, вакуумного крана, который позволял, не выключая масс-спектрометра,

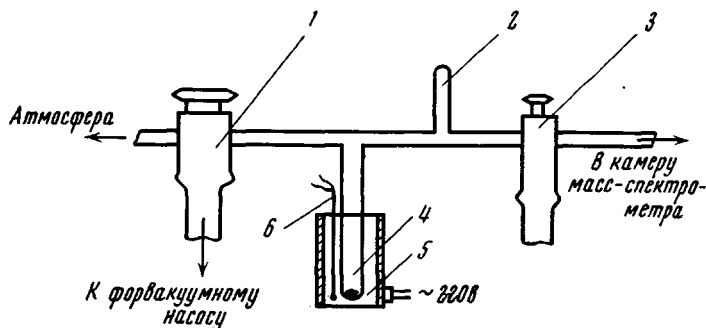


Рис. 1. Схема системы напуска к масс-спектрометру: 1 — трехходовый вакуумный кран; 2 — отросток, используемый для поддува при подпайке ампул; 3 — вакуумный кран; 4 — ампула с навеской; 5 — печь с электрическим обогревом; 6 — термощара, подсоединенная к самопишущему потенциометру

менять ампулы с образцами, и трехходового вакуумного крана, через который для ускорения получения необходимого для работы вакуума производили откачку объема вплоть до вакуумного крана. Всю систему напуска соединяли непосредственно с ионизационной камерой масс-спектрометра, что позволяло производить анализ летучих продуктов распада полимеров непосредственно в процессе прогрева, не прибегая к предварительному разрушению образца для накопления продуктов деградации. Мембрану из трубки напуска выбрасывали. Такое устройство системы напуска позволило до минимума уменьшить навески полимера (от 1 до 10 мг).

Таким образом, на практике была реализована большая чувствительность масс-спектрометрического метода, которая не реализовалась при классических методах напуска анализируемых продуктов.

Поскольку анализ продуктов деструкции проводили при постоянной откачке, наша методика позволила свести до минимума вторичные процессы, возможные при соприкосновении первичных продуктов распада с навеской полимера, если прогреть полимер в замкнутой системе. Сокращение до минимума навески позволило уменьшить зависимость процессов распада полимера от скорости диффузии продуктов распада из глубинных слоев. Всю систему напуска изготовляли из молибденового стекла. Нагревание навески полимера осуществляли при помощи печки с электрическим обогревом. За счет небольших объемов нагреваемого пространства нагревание образца от комнатной температуры до температуры опыта можно было производить за 0,5 мин.

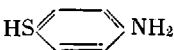
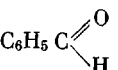
Постоянную температуру образца поддерживали автоматически с помощью ПСР-1-02 с точностью до $\pm 1,5^\circ$ за счет регулировки напряжения.

В качестве объекта исследования нами был выбран малоизученный полидифенилсульфидтерефталамид с удельной вязкостью 0,95 (удельную вязкость определяли для растворов полимера, содержащего 0,5 г полимера в 100 см³ конц. H₂SO₄ при 20°). Навески полимера подвергали сушке непосредственно в системе напуска масс-спектрометра при 180°, время от времени снимая фон прибора. Сушку заканчивали после установления постоянного фона.

Результаты и их обсуждение

Опыты по деструкции полидифенилсульфидтерефталамида проводили путем ступенчатого изменения температуры образца. На каждой ступени температуру поддерживали постоянной в течение времени, необходимого для записи полного спектра летучих продуктов разрушения. Это время составляло ~ 40 мин. Содержание продуктов реакции определяли по величине молекулярных пиков каждого индивидуального вещества с учетом

Продукты деструкции полидифенилсульфидтерефталамида

<i>m/e</i>	Продукты деструкции	Интенсивности основных пиков (%) при температуре деструкции, °C		
		410	435	455
125			0,03	6,00
122	C ₆ H ₅ COOH	2,50	3,65	9,15
119	C ₆ H ₅ NCO		0,05	2,06
110	C ₆ H ₅ SH		1,94	10,6
105		3,10	5,20	12,0
103	C ₆ H ₅ CN	0,57	2,98	6,40
94	C ₆ H ₅ OH	1,30	3,90	9,70
93	C ₆ H ₅ NH ₂	18,4	45,7	88,3
78	C ₆ H ₅	0,97	3,70	6,50
66	H ₂ S ₂	4,70	20,5	35,0
45	HCONH ₂	1,53	4,10	4,76
44	CO ₂	92,5	250	150
43	NHCO	1,20	1,20	2,34
34	H ₂ S	2,10	13,7	17,8
28	CO	20,5	117	62,0
27	HCN	1,54	4,60	6,10
18	H ₂ O	100	286	238

фона прибора. Данные результатов масс-спектрального анализа полидифенилсульфидтерефталамида, полученные при трех различных температурах, представлены в таблице. В первом столбце указаны значения отношений массы иона *m* к заряду *e*; во втором — вещества, которым эти массы принадлежат. В остальных столбцах приведены относительные высоты пиков *h* в спектре по отношению к высоте 18-го пика при 410°, принятой за 100%.

Как видно из таблицы, при термическом распаде полидифенилсульфидтерефталамида образуются как продукты, обычные для ароматических по-

лиамидов (CO , CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, C_6H_6) [1, 2], так и продукты, связанные с наличием атомов серы в молекулярной цепи полимера: парааминофенол, тиофенол, H_2S_2 , H_2S . Почти как правило, при повышении температуры увеличивается выход продуктов деструкции. Наблюдается некоторое убывание CO_2 , CO и H_2O , что, по-видимому, связано с тем, что эти вещества снимаются на более глубоких стадиях пиролиза для данной температуры, когда реакции, приводящие к образованию CO_2 , CO и H_2O , уже протекают с убывающими скоростями.

Напуск продуктов деструкции в камеру масс-спектрометра непосредственно в процессе протекания реакции разрушения полимера позволяет

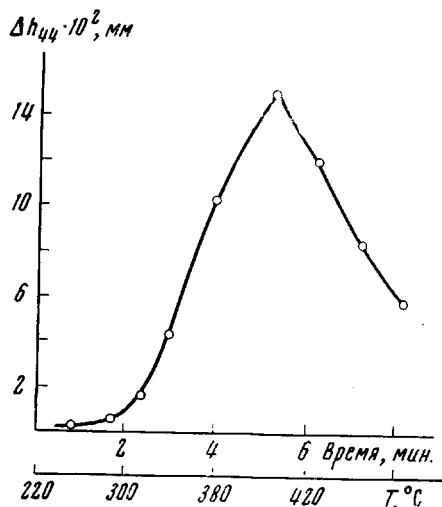


Рис. 2. Кинетика выделения CO_2 ($m/e = 44$) из полидифенилсульфидтерефталамида при постепенном повышении температуры

при непрерывной откачке было ранее проведено другими авторами. Однако авторы этих работ или проводили сложную перестройку прибора [3] или же применяли специальный прибор [4, 5]. И в том и в другом случае это доступно не всегда. Наша методика разработана на приборе Сумского завода.

Авторы благодарят В. М. Стукалову за участие в эксперименте.

Выводы

1. Разработана методика для изучения кинетики и механизма термического разрушения полимеров при помощи масс-спектрометра.

2. Исследовано термическое разложение поли-4,4'-дифенилсульфидтерефталамида в широком интервале температур. Определен качественный и количественный состав продуктов деструкции этого полиамида. Показано, что при повышении температуры не меняется качественный состав продуктов деструкции, изменяется только соотношение между ними.

3. Показана возможность кинетических масс-спектрометрических измерений по одному из продуктов деструкции в условиях постепенного повышения температуры.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
30 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., А12, 610, 1970.
- Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., А14, 1930, 1969.
- А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ю. Поздняков, В. Р. Регель, Приборы и техника эксперимента, 1968, 152.
- В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Физика твердого тела, 8, 2364, 1966.
- Г. Т. Щечков, В. А. Каплин, Ю. А. Захаров, Е. Н. Свободин, Ж. физ. хим., 44, 529, 1970.