

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВА СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДОВ

*A. B. Квиклис, Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис*

Сложная взаимосвязь химических процессов и процессов структурообразования, а также влияние исходной структуры стабилизированных полимеров на их физико-химическую стойкость при термоокислении требуют критического отношения к выбору критериев эффективности стабилизаторов. С этой целью методом ТГА нами были изучены основные кинетические параметры (порядок реакции  $n$ , предэкспоненциальный множитель  $Z$ , энергия активации  $E^*$  и эффективная константа скорости  $k_{\text{eff}}$ ) реакции термоокисления расплава поликарбоната (ПКА) и стабилизированного полигексаметиленсебацинамида (П-68).

### Экспериментальная часть

Для исследований использовали промышленный ПКА, ТУ 93-64, марки «Б» Даугавпилского завода и П-68 (ГОСТ 10589-63). В качестве ингибиторов применяли известные стабилизаторы полiamидов:  $\text{N},\text{N}'$ -ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамин (ДНФДА), КИ и хингидрон. В качестве структурообразователя вводили дисульфид молибдена. Все добавки вводили в массу П-68 при формировании образцов в количестве 1% от веса полимера по известной методике [1]. Процесс термоокислительной деструкции исследовали методами ДТА и ТГА при динамическом нагреве.

Кинетические параметры ( $n$ ,  $Z$ ,  $E^*$ ) рассчитывали методами Дойля [2], Горовитца – Метцгера [3] и методом, основанным на снятии ТГ кривых при различных скоростях нагрева [4, 5].

### Результаты и их обсуждение

Кривые ДТА нестабилизированного П-68 выявляют три экзотермические реакции, связанные с процессом окисления (рис. 1, кривая 1), тогда как в инертной среде они отсутствуют (кривая 2). При наличии стабилизаторов (в данном случае ДНФДА) первая экзотермическая реакция, связанная с образованием гидроперекисей, не проявляется (кривая 3), а вторая, в зависимости от типа стабилизатора, смещается в сторону более высоких температур. Третья реакция связана с началом разложения ПА.

Вместе с тем, реакция окисления расплава сопровождается выделением определенного количества летучих продуктов, количество которых зависит от типа примененного стабилизатора (рис. 2). Из семейства ТГ кривых выделяется кривая 5, относящаяся к П-68, стабилизированному хингидроном, где падение массы в интервале температур 100–240° обусловлено выделением хингидрона.

Различия, вызванные присутствием стабилизаторов, указывают на возможность проведения сравнительной оценки их эффективности.

Поэтому на основе ТГ кривых (рис. 2) различными методами были рассчитаны кинетические параметры реакции термоокислительной деструкции расплава ПА. Расчет параметров методом Дойля (рис. 3, а) показал, что теоретическая кривая потери массы для чистого П-68 совпадает с экспериментальной кривой до степени конверсии  $\omega=0,7$  при  $E^*=19 \text{ ккал/моль}$  и  $Z=0,25 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}$ . В дальнейшем процесс протекает с более высокой энергией активации ( $E^*=23 \text{ ккал/моль}$ ;  $Z=3,9 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}$ ). Применение уравнения Горовитца – Метцгера к этой же экспериментальной кривой также указывает на изменение  $E^*$  в процессе термоокисления. Рассчитанное методом наименьших квадратов уравнение прямой имеет вид:  $\ln \ln 1/\omega = 0,0340 - 0,35$ , а  $E^*=23 \text{ ккал/моль}$  (рис. 3, б), где  $\theta=T-T_{\text{пер}}$  (температура перегиба  $T_{\text{пер}}=576^\circ \text{К}$  определена по кривой ДТГ). Отклонение этой прямой про-

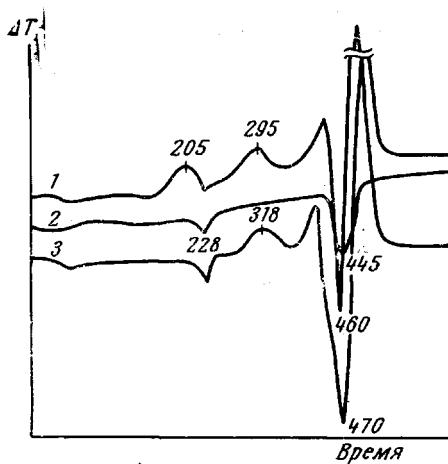


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА нестабилизированного П-68 в среде воздуха (1), аргона (2) и стабилизированного П-68 1% ДНФДА в среде воздуха (3) (скорость нагрева  $\beta = 3$  град/мин)

Рис. 2. Кривые ТГ нестабилизированного П-68 в среде воздуха (1), аргона (2) и стабилизированного П-68 в среде воздуха с помощью ДНФДА (3), КІ (4); хингидрона (5) и MoS<sub>2</sub> (6); навеска образца  $W = 180$  мг;  $\beta = 3$  град/мин

исходит при  $\theta = -35^\circ\text{K}$ . При этой же температуре происходит отклонение точек, рассчитанных методом Дойля, от экспериментальной кривой (рис. 3, б).

Так как в процессе окисления расплава происходит изменение энергии активации, для расчета кинетических параметров реакции окисления во всем температурном интервале и при любой степени конверсии ПА использован метод [4, 5].

Все стабилизаторы увеличивают энергию активации термоокисления по сравнению с исходным П-68. Оценка эффективности термостабилизаторов по величине  $k_{\text{ф}}$  при нескольких температурах показала, что они располагаются в ряд: ДНФДА > КІ > хингидрон > MoS<sub>2</sub> (таблица).

#### Влияние стабилизаторов на кинетические параметры термоокисления расплава ПА

Полимер — стабилизатор	$n$	$Z \cdot 10^{-8}, \text{мин}^{-1}$	$E^*, \text{ккал/моль}$				$k_{\text{эф.}} \text{мин}^{-1}$		
			степень конверсии				$T, ^\circ\text{C}$		
			5	10	20	30—90	310	320	330
П-68	0,91	1,21	19	19	21	23	0,34	0,46	0,63
П-68 — MoS <sub>2</sub>	0,93	1,56	21	21	26	26	0,33	0,46	0,63
П-68 — хингидрон	0,91	$2,09 \cdot 10^3$	27	29	32	32	0,26	0,29	0,62
П-68 — ДНФДА	0,72	$0,23 \cdot 10^2$	19	20	25	28	0,08	0,13	0,49
П-68 — КІ	0,91	$1,26 \cdot 10^4$	28	31	35	35	0,12	0,19	0,31
ПКА	0,33	$0,28 \cdot 10^3$	23	24	30	30	0,20	0,28	0,44

По данным таблицы выявляются и другие особенности стабилизированного П-68. Так,  $k_{\text{ф}}$  при  $330^\circ$  для П-68 с добавкой хингидрона близка к константе чистого П-68, что подтверждает данные о полном израсходовании стабилизатора. Наличие эффективного структурообразователя MoS<sub>2</sub> в ПА оказывает влияние на интенсивность термоокисления в твердой фазе вследствие структурной защиты полимера, однако в расплаве подобный эффект не проявляется, так как  $k_{\text{ф}}$  не отличается от таковой для чистого П-68 (таблица).

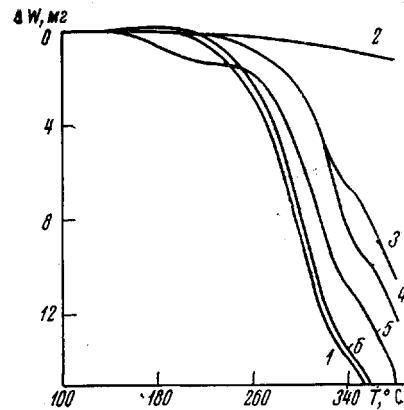


Рис. 2

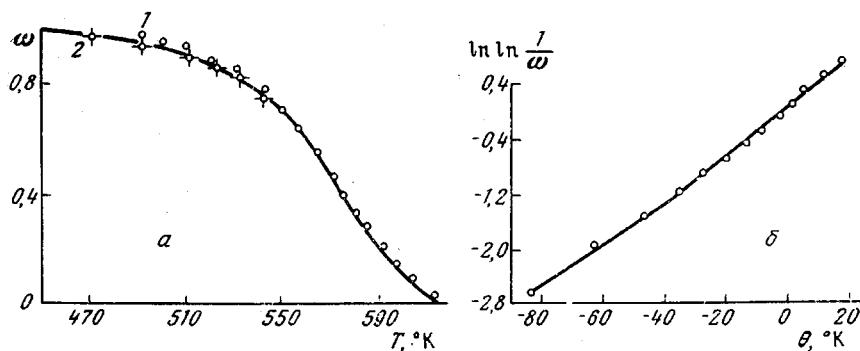


Рис. 3. а – Экспериментальная ТГ-кривая П-68 в среде воздуха и теоретические точки, полученные методом Дойля для  $E^*=23$  (1) и 19 ккал/моль (2) ( $T_{\text{пер}}=576^\circ\text{K}$  определена по кривой ДТГ); б – спрямленная экспериментальная ТГ-кривая методом Горовитца – Метцгера

$k_{\text{ст}}$  нестабилизированного ПКА значительно меньше, чем П-68, что указывает на более высокую реакционноспособность макроцепей П-68 при окислении расплава. К тому же различия в величине  $n$  между этими полиамидами указывают и на различный механизм протекания процесса.

Таким образом, в работе определены основные кинетические параметры реакции термоокисления расплава ПКА и стабилизированного П-68, и показано, что термостабилизаторы существенно увеличивают энергию активации термоокисления расплава полиамидов.

Рассчитанные кинетические параметры позволяют оценить эффективность различных по строению исследованных термостабилизаторов, располагая их в ряд:  $\text{N}, \text{N}'\text{-ди-}\beta\text{-нафтил-}n\text{-фенилендиамин} > \text{калий йодистый} > \text{хингидрон} > \text{дисульфид молибдена}$ .

Институт физико-технических проблем  
энергетики АН ЛитССР  
Каунасский политехнический институт

Поступила в редакцию  
21 II 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мацюлис, Р. Б. Баневичюс, Механика полимеров, 1965, № 1, 117.
2. C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 5, 285, 1961.
3. H. H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 1464, 1963.
4. J. H. Flynn, L. A. Wall, J. Polymer Sci., B4, 323, 1966.
5. H. L. Friedmann, J. Polymer Sci., C6, 183, 1964.

УДК 541.64:536.58

### К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Ю. С. Липатов, В. П. Привалко*

В последние годы опубликовано большое число работ, в которых приводятся результаты исследования различными методами свойств наполненных полимеров [1–10]. Обнаруженные в указанных работах отклонения абсолютных значений того или иного физического свойства наполненной системы от значений, рассчитываемых по правилу аддитивности, показывают, что наличие частиц твердой фазы в системе приводит к качественному изменению структуры полимерной матрицы не только в непосредст-