

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРОВ*И. Б. Немировская, В. Г. Березкин, Б. М. Коварская*

Предложен газохроматографический метод исследования термоокислительной деструкции полимеров, в котором в одной установке объединены микрореактор с периодической сменой газовой среды и анализ ее состава. Метод позволяет изучать процессы при невысоких степенях превращения. Применение метода дает возможность одновременно регистрировать поглощение кислорода при термоокислении и образование летучих продуктов деструкции. Метод проверен на примере термоокислительной деструкции полидодеканамида. Предложенным методом экспериментально изучен характер деструкционных превращений ароматических полимида при высоких температурах и установлена связь термоокислительной устойчивости этих полимеров с их химическим строением.

Полимерные соединения деструктируют с образованием большого числа летучих продуктов при повышенных температурах под влиянием кислорода. Обычно применяемые методы исследования, основанные на регистрации изменения веса полимерного образца [1] или изменения давления в замкнутой системе [2], не являются достаточными для характеристики процесса. Для более полного описания процесса деструкции целесообразно использовать газовую хроматографию, которая дает воз-

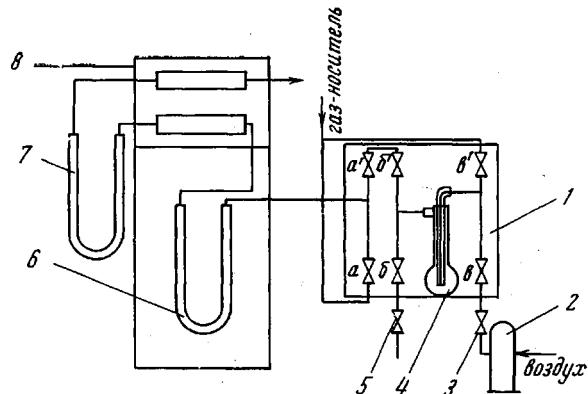


Рис. 1. Схема газохроматографической установки для исследования термоокислительной стабильности полимеров

можность исследовать летучие продукты и может быть эффективно использована для изучения скорости их выделения во времени при различных температурах. Применение газовой хроматографии позволяет получить обширную информацию о количественной характеристике механизма и кинетике различных реакций. При применении газовой хроматографии для изучения термоокислительной деструкции необходимо использовать газохроматографическую схему, которая позволяет быстро удалять кислород из потока газа-носителя для предотвращения окислительной деструкции неподвижных жидких фаз [3]. В литературе имеется лишь одна работа [4], в которой

указывается на возможность использования пиролитической ячейки с обогреваемой нитью для исследования стабильности полимеров в агрессивных средах. Однако экспериментальных данных по реализации выдвинутой идеи в этой работе не приведено.

Цель данной работы – разработка газохроматографического метода и его применение для сравнительной оценки термоокислительной стабильности полимидов различного строения, а также для изучения кинетики их деструкции. Разработанный нами метод изучения термоокислительной стабильности полимеров заключается в периодическом газохроматографическом анализе летучих продуктов, образующихся

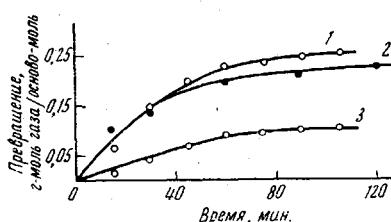


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода (1, 2) и выделения двуокиси углерода (3) при термоокислительной деструкции ПА-12, полученные на описываемой (1, 3) и статической манометрической установках (2) при 170°

Рис. 3. Кривые изменения скорости поглощения кислорода (1) и выделения двуокиси (2) и окиси углерода (3) при 480° полимидов I (а), II (б) и III (в)

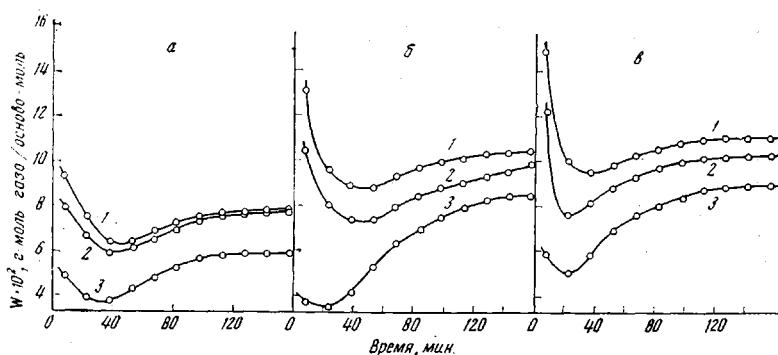


Рис. 3.

при термоокислении полимера в реакторе (в котором предусмотрена периодическая смена газовой среды), присоединенном к крану-дозатору хроматографа вместо дозирующей петли.

Метод позволяет изучать процессы при невысоких степенях превращения, так как он не ограничен величиной пробы. В ряде случаев при специально подобранном режиме вследствие небольшого расхода кислорода концентрация его в системе изменяется незначительно, что упрощает кинетическую интерпретацию результатов. При этом предлагаемый хроматографический метод можно рассматривать как «квазипроточный». Применение метода дает возможность одновременно регистрировать поглощение кислорода и образование летучих продуктов деструкции. Метод прост и пригоден для исследования поведения полимеров в любых газообразных средах. В случае термоокисления установка позволяет проводить эксперимент в широком диапазоне давлений кислорода, изменение которого осуществляется варьированием соотношения азот – кислород в системе.

Метод проверяли на примере термоокислительной деструкции полидодеканамида ПА-12. Исследование проводили на отечественном хроматографе ХТ-63 с детектором по теплопроводности, в схеме которого (рис. 1) перед хроматографической разделительной колонкой 6 находился газовый кран Д35 (1). Кран Д35 содержал две группы запорных элементов *a*–*e* и *a'*–*e'*, причем элементы каждой группы закрывались или открывались одновременно, и при любом положении крана-дозатора, по крайней мере, одна группа элементов оказывалась закрытой. На месте дозы в Д35 был расположен кварцевый микрореактор 4, в котором окисляли образцы полимера. Методика эксперимента состояла в следующем. При открытых элементах *a*–*e* дозатора 1 и вентилях 3, 5 газ-носитель поступал в детектор через элемент *a*. Навеску порошкообразного полимера (5 мг) помещали в реактор 4 (общий объем реактора и газовых линий крана-дозатора составлял 4,0 мл) и в течение 15 сек. через него продували микрокомпрессором МК-1 2 воздух со скоростью 60 мл/мин. Затем закрывали вентили 3, 5, на реактор одевали предварительно термостатированную при 170° печь с электрообогревом и полимер окисляли в течение 15 мин, после чего открывали элементы *a*–*e* крана-дозатора. При этом поток газа-носителя проходил через элемент *a'* в микрореактор и через элементы *a'*, *b'* вытеснял из него анализируемые газы в разделительные ко-

лонки 6, 7, включенные в хроматографическую схему таким образом, что ячейки катарометра 8 попеременно являлись сравнительной и измерительной. Время полного вытеснения воздуха и летучих продуктов деструкции составляло 10 сек. Затем реактор заполняли новой порцией воздуха и проводили дальнейшее окисление полимера. Количественный анализ состава газовой фазы полимера осуществляли через каждые 15 мин. Временные интервалы отбора проб определялись степенью разложения полимера и временем полного анализа газов.

При 170° продукты деструкции ПА-12 состояли из окси и двуокиси углерода и воды. Взаимодействие полимера с кислородом изучали по изменению состава воздуха и выделению углекислого газа.

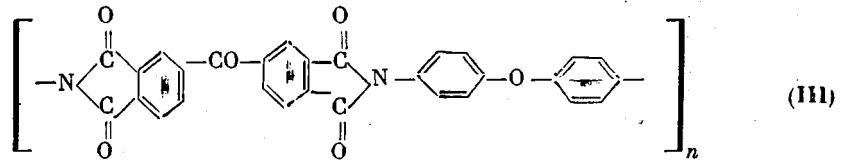
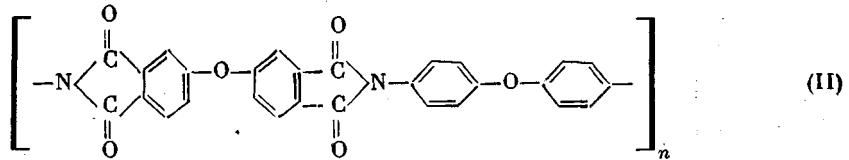
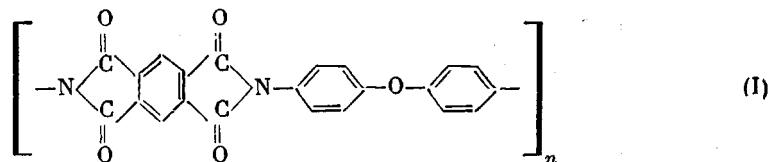
Двуокись углерода анализировали на колонке (100×0,4 см), заполненной Порапаком (фракция 0,25–0,5 мм), а воздух анализировали на колонке (150×0,4 см), заполненной молекулярными ситами СоА (фракция 0,25–0,5 мм). Анализ проводили при комнатной температуре при скорости газа-носителя гелия 40 мл/мин. Применение воздуха для окисления дало возможность использовать азот в качестве внутреннего стандарта.

Хроматограммы газовой фазы ПА-12, полученные через каждые 15 мин. окисления полимера, показывают, что качественный состав спектров одинаков и включает воздух, углекислый газ, кислород и азот. Высота пика кислорода пропорциональна средней скорости поглощения кислорода, а высота пика двуокиси углерода пропорциональна средней скорости выделения двуокиси углерода в каждом интервале времени. Кривые, огибающие вершины пиков данного компонента, выражают изменение скорости процесса (поглощения или газовыделения) во времени.

На основании полученных данных построены суммарные кривые расхода кислорода и накопления углекислого газа (рис. 2). На том же рисунке для сравнения представлены данные по поглощению кислорода ПА-12, полученные на статической манометрической установке. Некоторая разница в результатах может быть связана с различиями в условиях эксперимента, а также с занижением величины поглощения кислорода, измеряемой в статической установке, при выделении в систему окси углерода или других летучих продуктов деструкции, не полностью улавливаемых поглотительным патроном.

Таким образом, применение данной схемы позволило объединить в одной хроматографической установке реактор для проведения термоокислительной деструкции и хроматограф для анализа продуктов деструкции, что повысило надежность и точность измерений. Результаты, полученные при использовании данной методики, хорошо воспроизводимы, разброс в значениях выхода летучих продуктов деструкции при окислении составляет 2 отн. %. Чувствительность метода на порядок выше чувствительности определений на статической установке (метод позволяет определять поглощение 3 мкг кислорода), что обеспечивает возможность проведения кинетических исследований для малых образцов полимера, характеризующихся малыми степенями превращения. При этом одновременно осуществляется анализ поглощенного при окислении полимера кислорода и выделяющихся летучих продуктов деструкции.

Разработанную методику использовали для изучения термоокислительной стабильности следующих ароматических полиимидов:



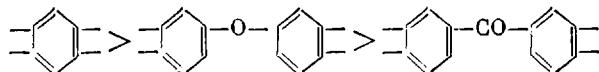
Большинство работ, посвященных исследованию воздействия высоких температур на устойчивость полиимидов, относится к полипиромеллитимидам. Брук [5, 6] исследовал кинетику окисления полипиромеллитимидной пленки по изменению веса образцов и показал, что в интервале температур 430–485° кривые потерь веса характеризуются наличием периода автоускорения. В отличие от Брука, Скала и Хикам [7]

нашли, что при длительном (более 100 час.) окислении полимера в циркуляционной установке скорости выделения летучих, поглощения кислорода и потеря веса становятся практически постоянными через несколько часов после начала окисления. По мнению авторов [7], это является доказательством постоянства числа реакционных центров, вступающих во взаимодействие с кислородом, что возможно при последовательном отщеплении и окислении звеньев, начиная с концевых групп. Для полиимидов на основе других диангидридов тетракарбоновых кислот в литературе приведены лишь данные по оценке термостабильности путем кратковременных измерений потерь веса образцов в гелии при 450° [8]. Поэтому представляло интерес детальное исследование характера деструкционных превращений ароматических полиимидов при высоких температурах и установление связи термоокислительной устойчивости этих полимеров с их химическим строением.

Газохроматографический анализ показал, что при 480° основными продуктами окисления полиимидов I–III являются окись и двуокись углерода и вода. О характере деструкции полиимидов судили по поглощению кислорода и накоплению окиси и двуокиси углерода.

Образец порошкообразного полиимida (5 мг), предварительно прогретого в вакууме при 300° в течение 5 час., помещали в реакционный сосуд и нагревали при 480°. Время прогревания составляло 3 мин. Анализ состава газовой фазы проводили через каждые 15 мин.

Экспериментальные кривые изменения скорости w поглощения кислорода и выделения окиси и двуокиси углерода во времени представлены на рис. 3. Дифференциальная форма кривых, получаемых непосредственно из опыта, дала четкую информацию о характере изменения скоростей деструкции на различных стадиях окисления полимеров. Из рисунка видно, что кривые скорости поглощения кислорода и выделения окиси и двуокиси углерода имеют одинаковую форму, свидетельствующую об автокатализическом характере окисления полиимидов. Следует отметить необычный характер начального участка кривых. По-видимому, он отражает два процесса: окисление самого полимера и окисление незациклизованных полiamидокислотных звеньев. Сравнение полученных результатов позволило расположить полиимиды I–III в зависимости от строения диангидридной компоненты в следующий ряд уменьшения термостабильности:



Эти данные полностью совпадают с данными [8] по оценке термической стабильности тех же полимеров.

Полученные результаты являются весьма важными при изучении механизма термоокислительной деструкции полиимидов и для установления связи между строением полиимидов и их термической стабильностью.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
28 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. G. Jellinek, J. Polymer Sci., 4, 13, 1949.
2. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднеев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 603, 1961.
3. D. C. Atkins, H. R. Baker, C. M. Murphy, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 491, 1947.
4. T. Székely, O. M. Nefedov, G. Garzó, V. L. Shirayev, D. Fritz, Acta chim. Acad. sci. ent. hung., 54, 241, 1967.
5. S. D. Bruck, Polymer, 5, 435, 1964.
6. S. D. Bruck, Polymer, 6, 49, 1965.
7. L. Scala, W. Hickam, J. Appl. Polymer Sci., 9, 245, 1965.
8. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.