

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 1

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПРЕССОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибова И. А.,
Грибкова П. Н., Автюсиян Ю. Л., Бекасова Н. И.,
Комарова Л. Г.*

Исследована термическая и термоокислительная деструкция прессованных образцов ароматического кардового полиамида на основе терефталевой кислоты и анилинфлуорена, а также композиций ароматического полиамида с *m*-карборансодержащим полiamидом. Установлено, что прессование увеличивает термоокислительную и понижает термическую устойчивость ароматического полиамида. Показано, что *m*-карборансодержащий полiamид является эффективным термостабилизатором ароматического полiamida в процессе его переработки, что обуславливает повышенную термическую и термоокислительную устойчивость полученных изделий.

За последние годы синтезировано большое число термостойких полимеров различного строения, обладающих комплексом технически ценных свойств, в том числе ароматические полиамиды [1, 2]. Однако переработка таких полимеров затруднена тем, что температура их размягчения в большинстве случаев совпадает или близка к температуре разложения. Это обстоятельство обусловливает протекание деструктивных процессов при переработке полимеров в изделия, что приводит к ухудшению их механических свойств и большим потерям массы. В связи с этим, большое значение приобретают исследования влияния высокотемпературной переработки на термическую и термоокислительную устойчивость полимеров, а также их стабилизация как в процессе переработки, так и эксплуатации полученных изделий.

Настоящая работа посвящена исследованию термической и термоокислительной деструкции ароматических кардовых полиамидов и образцов из них, полученных компрессионным прессованием на воздухе, а также их стабилизации при воздействии высоких температур и кислорода.

В качестве объектов исследования были выбраны ароматический кардовый полiamид на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (полiamид ПА-9), а также полiamид на основе 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина (полiamид ПАК) [3, 4].

Объекты исследования представляли собой бруски, полученные компрессионным прессованием полимера на воздухе при 370°. Давление прессования во всех случаях составляло ~1600 кГ/см², скорость подъема температуры ~12 град/мин. Деструкцию полимеров проводили в вакууме (350–450°) и в среде чистого кислорода (350–400°, давление 400 тор) в изотермических условиях в течение 1 часа нагревания при каждой температуре с последующим анализом газообразных продуктов разложения на хроматографе.

Исследование термической деструкции полiamida ПА-9 и прессованных образцов показало, что прессование изменяет его термические характеристики. Так, из рис. 1, а (кривые 1 и 2) видно, если до 400° скорость выделения двуокиси углерода, характеризующая интенсивность гидролиза

амидных связей ПА-9, практически одинакова как для непрессованных, так и для прессованных образцов ПА-9, то при нагревании полимера выше 400° скорость выделения CO₂ у прессованных образцов значительно увеличивается. Что касается скорости выделения окиси углерода, характеризующей гомолитический распад амидных связей ПА-9, то она во всем исследованном интервале температур больше у прессованных образцов ПА-9 (рис. 1, б, кривые 1 и 2), причем температура начала ее образования понижается по сравнению с непрессованными образцами на 30°.

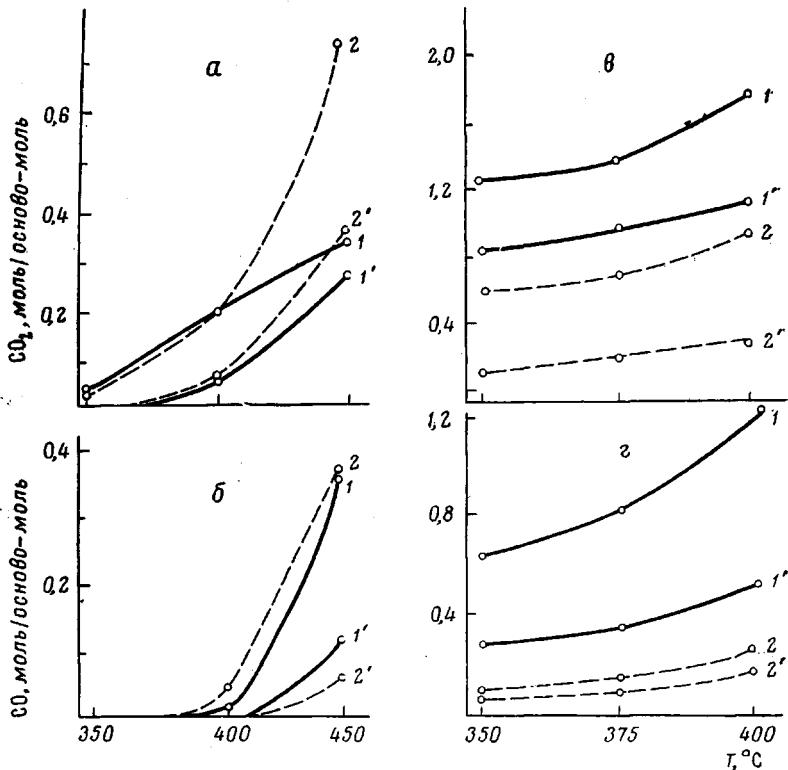


Рис. 1. Количество CO₂ (а, γ) и CO (б, δ), образующихся при термодеструкции (а, б) и термоокислении ПА-9 (γ, δ)

Здесь и на рис. 2: образцы непрессованные без стабилизатора (1) и с добавкой 0,5% ПАК (1'), прессованные без стабилизатора (2) и с добавкой 0,5% ПАК (2')

Анализ полученных данных позволяет заключить, что прессование приводит к уменьшению термической устойчивости полиамида ПА-9, особенно в области температур, превышающих 400°. Такое поведение прессованных образцов ПА-9 при нагревании в вакууме, по всей вероятности, обусловлено протеканием деструктивных процессов при прессовании, в результате чего образуются «заготовки» слабых связей, которые интенсивно разлагаются при нагревании в вакууме в области температур, превышающих температуру прессования (370°).

Исходя из изложенного, вытекает необходимость стабилизации полиамида ПА-9 как в процессе переработки, так и при эксплуатации полученных изделий в вакууме при повышенных температурах.

Ранее нами было показано [5], что *m*-карборансодержащие полиамиды являются эффективными стабилизаторами ароматических полиамидов при их нагревании как в вакууме, так и в среде кислорода. В связи с этим, представляло значительный интерес исследование термической устойчивости прессованных образцов полиамида ПА-9, содержащих *m*-карборансо-

держащий полиамид ПАК, а также анализ стабилизирующей активности ПАК по отношению к ПА-9 после прессования. Содержание ПАК в ПА-9 составляло 0,5 вес.%, поскольку эта концентрация является наиболее эффективной [5].

Как видно из рис. 1, а, б (кривые 1', 2'), введение ПАК в ПА-9 приводит к значительному уменьшению скорости распада амидных связей ПА-9, особенно при температурах, превышающих 400°, что выражается в уменьшении количества выделяющихся окислов углерода.

В то же время прессование существенным образом влияет на характер разложения полиамида ПА-9, как содержащего, так и не содержащего полиамидокарборан. Так, если при нагревании прессованных образцов ПА-9 скорость выделения окиси углерода во всем исследованном интервале температур меньше по сравнению с непрессованными образцами (рис. 1, б, кривые 1', 2'), то скорость выделения CO₂ в области температур 350–400° практически одинакова как у прессованных, так и у непрессованных образцов, а выше 400° гидролиз амидных связей ПА-9 протекает интенсивнее у прессованных образцов композиций (рис. 1, а, кривые 1', 2').

Таким образом, прессование обуславливает различный характер разложения при нагревании полиамида ПА-9 и композиций.

В случае ПА-9, не содержащего ПАК, прессование приводит к увеличению скорости протекания как гетеролитического, так и гомолитического распада амидных связей. В случае же стабилизированных образцов ПА-9 прессование приводит к увеличению скорости гетеролитического распада амидных связей, но в то же время наблюдается понижение скорости гомолитического распада. Этот вывод подтверждается количественным соотношением газообразных продуктов разложения полиамида ПА-9 и композиций.

Такое различие в характере разложения прессованных образцов ПА-9 и стабилизированных композиций на наш взгляд обусловлено интенсивным протеканием процессов гетеролитического распада амидных связей ПА-9 при температурах, превышающих температуру прессования под действием различных нуклеофильных продуктов разложения (вода, бензойная кислота и др.), образующихся в процессе прессования [6].

Поскольку в большинстве случаев полимерные материалы эксплуатируют на воздухе, где на них большое влияние оказывает кислород, мы исследовали термоокислительную деструкцию прессованных образцов полиамида ПА-9 и композиций с ПАК.

Исследование деструкции полиамида ПА-9 в среде кислорода показало, что его разложение протекает значительно глубже, чем в вакууме. Так, суммарное количество образующихся окислов углерода при термодеструкции ПА-9 составляет 0,05 моль/осново-моль при 350° и 0,22 моль/осново-моль при 400°, в то время как при термоокислении образуется соответственно 1,8 и 2,9 моль/осново-моль окислов углерода.

Количественный анализ скорости выделения окислов углерода при термоокислении полиамида ПА-9 (рис. 1, в, г), а также потерь массы (рис. 2) свидетельствует о том, что прессование приводит к повышению термоокислительной устойчивости полиамида ПА-9 в исследованном интервале температур. Однако глубина разложения при нагревании прессованных образцов ПА-9 остается достаточно высокой. Так, например, потери массы за 1 час нагревания составляют 10% при 350° и 15% при 400°. В связи с этим представлялось интересным исследовать термоокислительную устой-

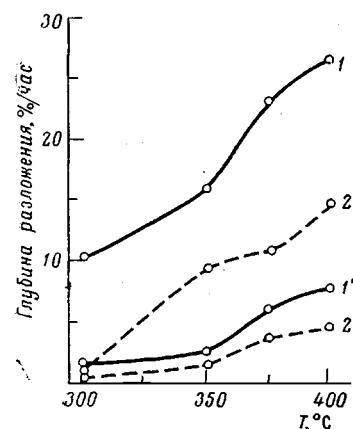


Рис. 2. Глубина разложения при термоокислении ПА-9

твии при нагревании полиамида ПА-9 и композиций. В случае ПА-9, не содержащего ПАК, прессование приводит к увеличению скорости протекания как гетеролитического, так и гомолитического распада амидных связей. В случае же стабилизированных образцов ПА-9 прессование приводит к увеличению скорости гетеролитического распада амидных связей, но в то же время наблюдается понижение скорости гомолитического распада. Этот вывод подтверждается количественным соотношением газообразных продуктов разложения полиамида ПА-9 и композиций.

Такое различие в характере разложения прессованных образцов ПА-9 и стабилизированных композиций на наш взгляд обусловлено интенсивным протеканием процессов гетеролитического распада амидных связей ПА-9 при температурах, превышающих температуру прессования под действием различных нуклеофильных продуктов разложения (вода, бензойная кислота и др.), образующихся в процессе прессования [6].

Поскольку в большинстве случаев полимерные материалы эксплуатируют на воздухе, где на них большое влияние оказывает кислород, мы исследовали термоокислительную деструкцию прессованных образцов полиамида ПА-9 и композиций с ПАК.

Исследование деструкции полиамида ПА-9 в среде кислорода показало, что его разложение протекает значительно глубже, чем в вакууме. Так, суммарное количество образующихся окислов углерода при термодеструкции ПА-9 составляет 0,05 моль/осново-моль при 350° и 0,22 моль/осново-моль при 400°, в то время как при термоокислении образуется соответственно 1,8 и 2,9 моль/осново-моль окислов углерода.

Количественный анализ скорости выделения окислов углерода при термоокислении полиамида ПА-9 (рис. 1, в, г), а также потерь массы (рис. 2) свидетельствует о том, что прессование приводит к повышению термоокислительной устойчивости полиамида ПА-9 в исследованном интервале температур. Однако глубина разложения при нагревании прессованных образцов ПА-9 остается достаточно высокой. Так, например, потери массы за 1 час нагревания составляют 10% при 350° и 15% при 400°. В связи с этим представлялось интересным исследовать термоокислительную устой-

чивость композиции, содержащей полиамидокарборан, а также прессованных образцов композиций.

Исследование термоокислительной устойчивости полиамида ПА-9 с добавкой 0,5% ПАК показало, что и в среде кислорода полиамидокарборан является эффективным стабилизатором ароматического полиамида, что выражается как в значительном уменьшении скорости выделения окислов углерода, так и в уменьшении потерь массы (рис. 1, в, г; рис. 2). В то же время из сравнения кривых потерь массы непрессованных и прессованных стабилизованных образцов ПА-9 (рис. 2, кривые 1', 2') видно, что глубина их разложения практически одинакова; это свидетельствует о том, что после прессования при нагревании полученных изделий полиамидокарборан не проявляет стабилизирующих свойств. Высокая термостойкость полученных прессованных образцов полиамида ПА-9, содержащих ПАК, вероятно, обусловлена образованием в процессе переработки сплитых структур, содержащих термически устойчивые связи бор — азот, бор — углерод, бор — кислород.

Таким образом, проведенное исследование показало, что *m*-карборансодержащий полиамид ПАК является эффективным термостабилизатором ароматического карбового полиамида ПА-9 при его высокотемпературной переработке в изделия, что позволяет получать изделия, обладающие повышенной термической и термоокислительной устойчивостью.

Авторы благодарят С. В. Виноградову и Я. С. Выгодского за предоставление образцов ароматического полиамида.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1964; Бюлл. изобретений, 1967, № 14, 95.
4. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 31, 89.
5. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, И. А. Грибова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Ю. Л. Аветисян, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Авт. свид. 535329, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 46, 66.
6. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A10, 2550, 1968.

THE STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF THE PRESSED SPECIMENS OF AROMATIC POLYAMIDES

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Grivova I. A., Gribkova P. N.,
Avetisyan Yu. L., Bekasova N. I., Komarova L. G.*

Summary

Thermal and thermo-oxidative degradation of the pressed specimens of aromatic card polyamide based on terephthalic acid and aniline fluorene is investigated, as well as the composites of aromatic polyamide with *m*-carborane-containing polyamide. It has been found that pressing increases the thermo-oxidative stability of aromatic polyamide and decreases its thermal stability. It is shown that *m*-carborane-containing polyamide is effective thermal stabilizer for aromatic polyamide in its processing that stipulates the increased thermal and thermo-oxidative stability of the materials obtained.