

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1982

УДК 541.64:536.495

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

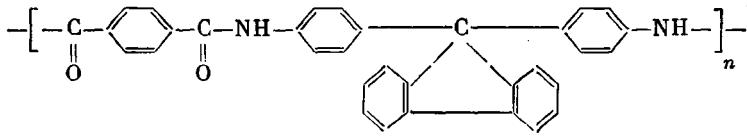
*Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н.,
Полина Т. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И.,
Коршак В. В.*

Изучена термическая деструкция композиций, состоящих из разных соотношений ароматического полиамида, полученного на основе терефталевой кислоты и анилинфлуорена, и полиамида, включающего в макрополимер метакарборановые фрагменты, в диапазоне температур 523–773 К. Исследованы изменения молекулярно-массовых характеристик, а также гелеобразование композиций в зависимости от содержания в них полиамидокарборана в интервале температур 523–623 К. Показано, что 0,5%-ная добавка полиамидокарборана оказывает ингибирующее действие на процесс разложения ароматического полиамида в области температур 523–573 К. При более высоких температурах (≥ 598 К) во всем концентрационном диапазоне (от 0,5 до 50 вес.%) полиамидокарборан оказывает структурирующее действие на ароматический полиамид.

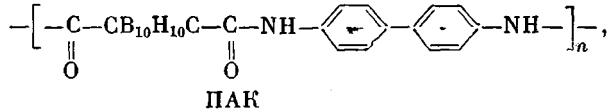
Ранее было показано [1, 2], что добавление полиамидокарборана (ПАК) к ароматическим полиамидам (ПА) повышает термическую устойчивость последних в вакууме и в атмосфере кислорода.

Было высказано предположение о том, что при нагревании происходит химическое взаимодействие указанных полимеров. Для проверки этого предположения, а также для установления закономерностей стабилизирующего действия ПАК было интересно подробно исследовать как поведение композиций с различным содержанием полимерных компонентов при высоких температурах, так и изменение их молекулярно-массовых характеристик в области относительно низких температур.

В настоящей работе были использованы полиамиды следующего строения:



ПА



ПАК

а также композиции на их основе, состав которых указан в таблице.

Синтез полимеров ПА и ПАК описан в работах [3, 4]. Композиции готовили растворением полимеров в ДМФ с последующим высаживанием смесей в метанол. Полученные композиции экстрагировали метанолом для удаления ДМФ и сушили до постоянного веса в вакууме. Деструкцию композиций проводили в вакууме 0,133 Па при температурах 523–773 К при нагревании в течение 1 ч при каждой температуре с последующим анализом газообразных продуктов деструкции на хроматографе и подробным исследованием термолизованных остатков различными методами.

Как было показано ранее [5, 6] и как подтвердило настоящее исследование (рис. 1), процессы деструкции полимеров ПА и ПАК существенно отличаются друг от друга. Если основным процессом деструкции полиамида ПА является разрыв амидных связей с образованием окислов углерода, а также таких низкомолекулярных продуктов деструкции, как бензойная

кислота, бензонитрил, флуорен, то деструкция ПАК определяется в основном разрушением карбонового ядра с выделением водорода и метана. Окислы углерода при деструкции ПАК образуются в незначительном количестве при температурах, превышающих 620 К; низкомолекулярные продукты деструкции ПАК отсутствуют. Общие потери веса полимера ПАК при 773 К составляют величину ~5%, в то время, как ПА разлагается при этой температуре на ~50% [5, 6].

Исследование деструкции композиций с различным соотношением полиамидов в вакууме показало, что с повышением концентрации ПАК в композиции возрастает количество водорода и понижается содержание окислов углерода, причем композиции с содержанием ПАК от 0,5 до

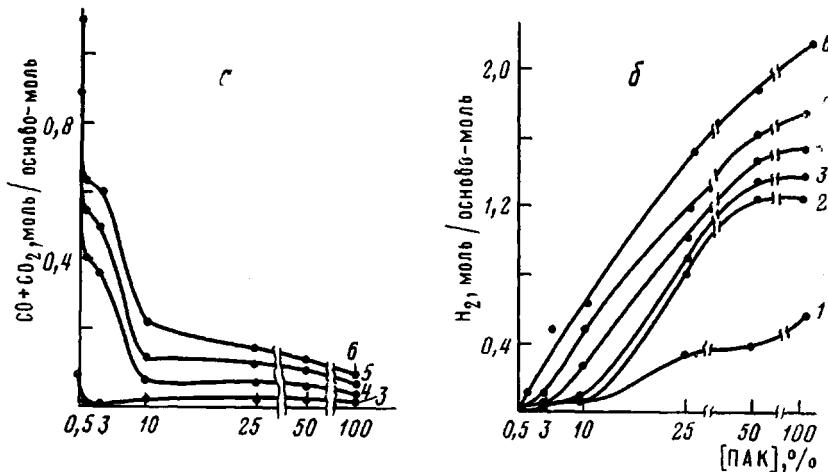


Рис. 1. Количество окислов углерода (а) и водорода (б), образующееся при деструкции композиций, в зависимости от концентрации ПАК при различных температурах: 1 – 573, 2 – 598, 3 – 623, 4 – 673, 5 – 723, 6 – 773 К

10 вес.% при температурах до 673 К разлагаются идентично с разложением ароматического полиамида. При 673 К и выше введение уже 0,5% ПАК понижает количество окислов углерода в ~2 раза по сравнению с ароматическим полиамидом ПА. Дальнейшее увеличение содержания ПАК в композициях при 673 К и выше приводит к резкому уменьшению количества окислов углерода (рис. 1).

Изменение молекулярно-массовых характеристик полiamидов ПА, ПАК и композиций на их основе в зависимости от температуры деструкции

Состав ком- позиций, вес. %		$[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	γ , вес. %	$[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	γ , вес. %	$[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	γ , вес. %	$[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$
ПА	ПАК	исходные композиции		548 К			573 К			598 К	
100,0	0	0,104	132	100	0,102	246	100	0,142	426	100	0,158
99,5	0,5	0,114	134	100	0,118	132	100	0,114	125	13	–
97,0	3,0	0,100	132	100	0,100	134	100	0,124	263	25	0,076
90,0	10,0	0,096	–	100	0,087	–	100	0,112	–	28	0,060
75,0	25,0	0,091	120	100	0,076	103	56	0,068	52	33	0,025
50,0	50,0	0,087	70	100	0,070	55	51	0,035	20	30	0,020
0,0	100,0	0,086	46	100	0,067	30	48	0,029	20	30	0,017

Примечание. Исходные полимеры и композиции на их основе полностью растворимы. γ – количество золь-фракции.

Это обстоятельство может быть объяснено как усилением стабилизирующего действия ПАК с увеличением его концентрации в композиции, так и тем обстоятельством, что в смеси возросло содержание более термически устойчивого компонента (ПАК). Однако анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что количество окислов углерода и водоро-

да при деструкции композиций не является величиной аддитивной, т. е. не изменяется прямо пропорционально изменению состава компонентов. Например, при концентрации ПАК от 25 до 50 вес.% разложение композиций почти полностью совпадает с разложением чистого ПАК. Этот экспериментальный факт свидетельствует о модифицирующем действии ПАК на ароматический полиамид ПА, т. е. в какой-то мере может служить доказательством химического взаимодействия двух полимеров.

Для более детального изучения термического поведения композиций нами были изучены структурные превращения ПА, ПАК и композиций на их основе, происходящие в области температур 473–598 К. Такого рода

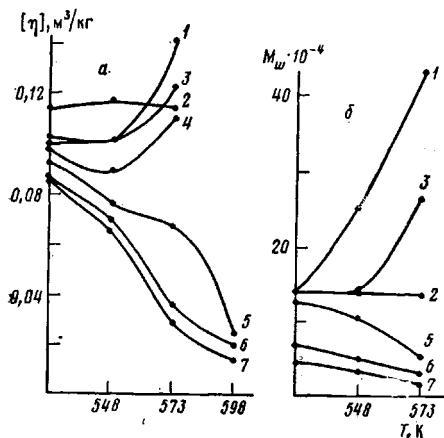


Рис. 2

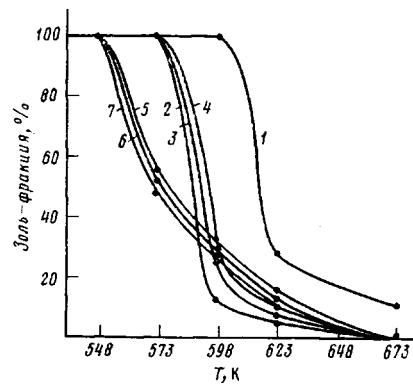


Рис. 3

Рис. 2. Изменение в зависимости от температуры деструкции характеристической вязкости (а) и ММ (б) композиций с содержанием ПАК (вес.%) : 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 3, 4 – 10, 5 – 25, 6 – 50, 7 – 100

Рис. 3. Зависимость от температуры количества геля, образующегося при деструкции композиций с различным содержанием ПАК (вес.%) : 1 – 0 чистый ПА, 2 – 0,5, 3 – 3, 4 – 10, 5 – 25, 6 – 50%, 7 – чистый ПАК

исследования на ПА и ПАК были изложены в работах [7, 8], где было показано, что в полиамидах типа ПА в условиях термодеструкции в области температур 473–598 К происходит ветвление, а при температуре 598 К и выше — последующее спшивание [7], в то время как термодеструкция ПАК в этой же температурной области характеризуется уменьшением вязкости и ММ [8], что находится в полном соответствии с экспериментальными данными, приведенными в таблице и рис. 2. При этом следует отметить, что вплоть до 598 К ПА полностью сохраняет свою растворимость в органических растворителях, в то время как ПАК и композиции с большим его содержанием (25 и 50 вес.%) уже при 573 К образуют ~50% геля (таблица). Характер изменения молекулярно-массовых характеристик растворимой части композиции (рис. 2) дает основания полагать, что наряду с разрывом макроцепей ПАК протекают процессы ветвления и последующего спшивания полимеров.

Были подробно исследованы композиции с содержанием ПАК 0,5, 3, 10 и 25 вес.%. При прогревании композиции с 3- и 10%-ным содержанием ПАК наблюдали те же закономерности в изменении вязкостей и ММ, что и при нагревании чистого ПА. Однако увеличение ММ в данном случае происходит в области температур выше 548 К, в то время как в чистом ПА уже при 548 К ММ увеличивается в ~2 раза при неизменном значении характеристической вязкости (рис. 2, таблица). Эти данные свидетельствуют о том, что структурные изменения в ПА обусловлены процессами ветвления [9]. Следует отметить, что в композиции, содержащей 0,5% полиамидокарборана, изменения вязкости и молекулярной массы, а следовательно, и структурных превращений не происходит вплоть до 573 К.

Прогревание композиций, содержащих 25 и 50% полиамидокарборана, в области температур 523–598 К приводит к понижению характеристиче-

ской вязкости и ММ. В данном случае изменение молекулярно-массовых характеристик имеет те же закономерности, что и в чистом ПАК.

На основании вышеизложенных данных можно сделать вывод о том, что малые добавки ПАК ингибируют термическое старение полиамида ПА, т. е. в этой ситуации исключаются процессы ветвления макроцепи полимера, а следовательно, и изменение его первоначальных свойств.

Мы полагаем, что ингибирование радикальных процессов в полиамиде ПА малыми добавками (0,5 вес.%) осуществляется по принципу классических стабилизаторов аминного либо фенольного типа, имеющих слабо связанный водород [10, 11].

Принцип ингибирования радикальных реакций фенолами и аминами основан на взаимодействии продуктов их превращения со свободными радикалами, возникающими при деструкции полимера, в результате чего в нашем случае образуются либо малоактивные радикалы, неспособные продолжить кинетическую цепь разложения, либо весьма устойчивые связи типа $B=N$, $B=C$, $B=O$, $B=B$.

Не исключено, что низкий выход свободных радикалов в присутствии малых добавок полиамидокарбоната обусловлен рекомбинацией и диспропорционированием первичных радикалов в «клетке» [12]. Детальное изучение закономерностей гелеобразования полимеров (ПА и ПАК) и композиций на их основе показало, что ПА образует гель-фракцию в более высокой температурной области — выше 598 К (рис. 3). В композициях с малым содержанием ПАК (0,5, 3 и 10 вес.%) гелеобразование начинается на 25°, а в ПАК и композициях с 25- и 50%-ным его содержанием на 50° ниже, чем для ПА. Аналогичную картину наблюдали и при изучении кинетических закономерностей гелеобразования (рис. 4).

Как следует из данных рис. 4, при 598 К образование геля в композициях, содержащих 0,5 и 3 вес. % ПАК, начинается через 10 и 5 мин соответственно. Композиции с высоким содержанием ПАК (25 и 50 вес.%) образуют гель в первые минуты нагревания без индукционного периода (рис. 5).

Такие противоречивые, на первый взгляд, данные, как ингибирование процессов разложения при добавлении незначительных количеств ПАК до 573 К, с одной стороны, и увеличение скорости гелеобразования при температуре 598 К, с другой, по всей вероятности, можно объяснить, исходя из понятия «критической» концентрации ингибитора [12].

Заметные различия в изменении ММ и температуры начала гелеобразования в композициях с различным содержанием ПАК наблюдали в области температур 523—573 К. В более высокой температурной области (выше 573 К) эти различия практически не зависят от концентрации ПАК.

Неадекватное течение гелеобразования в композициях при 598 К, по-видимому, обусловлено интенсификацией различных превращений в карбоновых фрагментах макроцепей полимера ПАК [5]. При этом следует отметить, что в данном случае возможно проявление специфики, обусловленной природой ПАК как полимерного стабилизатора: ингибируя процесс разложения ПА при температурах выше 573 К, он может одновременно выступать и как многофункциональный спивающий агент.

Интересно отметить, что процессы спивания при температурах выше 598 К протекают интенсивнее даже в композиции, содержащей 0,5 вес. % ПАК, чем в чистом ПА (рис. 3).

Интенсивное спивание ПА при добавлении небольших количеств ПАК является положительным явлением, так как повышает, судя по полученным данным, приведенным в таблице и рис. 1, термическую устойчивость ароматического полиамида, по всей вероятности, за счет образования более прочных связей типа $B-N$, $B-C$, $B-O$, $B-B$.

Как и в случае деструкции при высоких температурах, композиции, содержащие большое количество ПАК, ведут себя как исходный ПАК и в условиях низкотемпературной деструкции. Так, характер зависимости гелеобразования от температуры (рис. 3) и времени нагревания композиций, содержащих от 25 до 50 вес. % ПАК, практически полностью совпадает с аналогичными зависимостями для ПАК (рис. 4). Эти данные так-

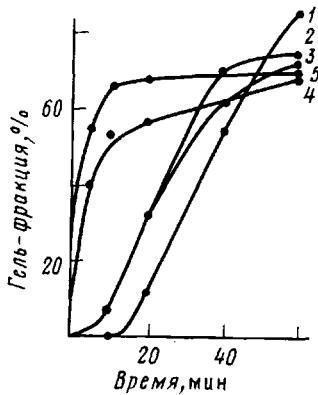


Рис. 4

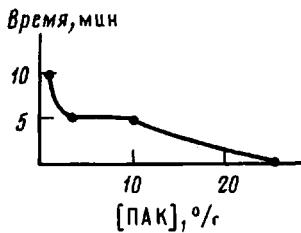


Рис. 5

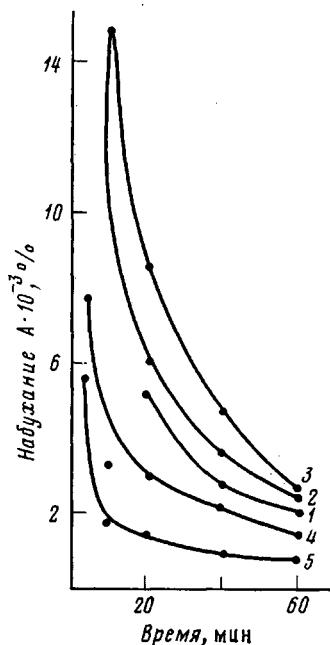


Рис. 6

Рис. 4. Кинетика гелеобразования при 598 К композиций с различным содержанием ПАК (здесь и на рис. 6): 1 - 0,5, 2 - 3, 3 - 10, 4 - 50%, 5 - чистый ПАК

Рис. 5. Зависимость индукционного периода гелеобразования от концентрации ПАК при 598 К

Рис. 6. Зависимость набухания гель-фракции от времени термодеструкции при 598 К для композиций с различным содержанием ПАК

же свидетельствуют о том, что в процессе деструкции композиции ведут себя не как механические смеси, а взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию «сополимеров», близких по своему термическому поведению к ПАК уже при 25%-ном его содержании.

Следует заметить, что, хотя количество образующейся при температуре 598 К и выше гель-фракции мало зависит от количества ПАК в композициях, однако оно оказывает заметное влияние на густоту полимерной сетки. Из кинетических данных, приведенных на рис. 6, следует, что наибольшей густоты полимерная сетка образуется в чистом ПАК и композициях с высоким его содержанием.

Композиции с 3 и 10 вес.% по степени набухания ближе к чистому ПА, хотя по времени гелеобразования они заметно отличаются друг от друга.

Несомненный интерес представляет тот факт, что композиция с 0,5% -ным содержанием ПАК занимает промежуточное положение между композициями с 50 и 3% ПАК.

В области более высоких температур (≥ 598 К) именно композиция с 0,5 вес.% ПАК обеспечивает заметное повышение термических свойств ПА, по-видимому, за счет образования оптимальной густоты полимерной сетки.

Таким образом, исследование композиций с различным соотношением исходных компонентов позволило выявить как бы три диапазона концентраций ПАК, отличающихся по своему действию на процесс разложения полиамида ПА в области относительно низких температур (523–598 К).

При концентрации 0,5 вес.% ПАК после прогревания вплоть до 573 К сохраняется исходная структура ПА. В диапазоне концентраций от 3 до 10 вес.% ПАК характер изменения молекулярно-массовых характеристик аналогичен таковому для чистого ПА. В композициях, содержащих от 25

до 50 вес.% ПАК, в процессе деструкции при 523–573 К происходят те же структурные превращения, что и в чистом ПАК.

Следует также различать две температурные области, в которых действие 0,5 вес.% ПАК проявляется по-разному. В первой температурной области (473–573 К) эта добавка выступает как ингибитор радикальных процессов распада ПА, а во второй температурной области (≥ 598 К) становится модификатором, действие которого приводит к структурированию ПА. Остальные концентрации ПАК в диапазоне температур 598–623 К проявляют модифицирующее действие на ПА.

Добавление карборанового полиамида ПАК в небольших количествах (0,5–3 вес.%) оказывает на процесс деструкции ароматического полиамида действие, аналогичное действию стабилизаторов радикального типа.

При больших концентрациях ПАК (25–50 вес.%) происходит химическое взаимодействие ПА и ПАК с образованием «сополимера», по своим свойствам приближающегося к карборансодержащему полиамиду. Механизм взаимодействия полимеров пока полностью не ясен и является предметом дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова И. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Авегисян Ю. Л., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. А. с. 535329 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 42.
2. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Авегисян Ю. Л., Грибова И. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 772.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С. А. с. 198644 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1967, № 14.
4. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. А. с. 254074 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1969, № 31.
5. Коршак В. В., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1557.
6. Родз В. В., Грибкова П. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 11, с. 2550.
7. Родз В. В., Грибкова П. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 57.
8. Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Авегисян Ю. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 161.
9. Zimm B. H., Kilb R. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 131, p. 19.
10. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 103.
11. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. М.: Химия, 1972, с. 123.
12. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, вып. 16, с. 2418.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
6.V.1981

THERMAL DEGRADATION OF COMPOSITES ON THE BASIS OF AROMATIC POLYAMIDES

Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N., Balykova T. N., Polina T. V.,
Komarova L. G., Bekasova N. I., Korshak V. V.

Summary

The thermal degradation of composites consisting of various relative amounts of aromatic polyamide synthesized from terephthalic acid and aniline-fluorene and polyamide with methacrylic fragments in the macrochain has been studied in the 523–773 K temperature range. The changes of molecular mass characteristics and gelation of composites as functions of polyamidocarbonane content were studied in the 523–623 K temperature range. The 0.5% additive of polyamidocarbonane was shown to inhibit the process of the degradation of aromatic polyamide in the 523–573 K range. At higher temperatures (≥ 598 K) in all the concentrational range (0.5–50 weight %) polyamidocarbonane had the structurizing action on aromatic polyamide.