

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОПОЛИМЕРА ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ И ДИФЕНИЛОПРОПАНА

Журавлева И. В., Вахрушева Н. А., Павлова С.-С. А.

В широком диапазоне температур (293–873 К) исследованы закономерности термической и термоокислительной деструкции сополимера изо- и терефталевой кислот и бисфенола А (ДВ-101). Показано различие деструктивных процессов в открытой и закрытой системах. Подобраны условия предварительного прогревания полимера с целью повышения его теплостойкости.

Применение полимерных материалов в качестве наполнителей и связующих для различного рода конструкционных материалов — сравнительно новая и перспективная область их использования. В ряде случаев в этом направлении достигнуты большие успехи, поэтому возникает необходимость исследования физико-механических и термических свойств «чистых» полимеров для использования их в качестве компонентов конструкционных материалов с тем, чтобы дать рекомендации, которые могут быть полезными при изучении свойств композиций и материалов на их основе.

Настоящая работа посвящена исследованию термических превращений одного из представителей ароматических полиэфиров — сополимера изо- и терефталевой кислот и бисфенола А (ДВ-101) [1], который рекомендован в качестве одного из компонентов конструкционных материалов. Этот полиарилат обладает исключительно высокими механическими свойствами в сочетании с достаточно высокой термостойкостью, износостойкостью и способностью перерабатываться в изделия методом литья под давлением.

Исходный полиарилат имел $M=43\,000$, $[\eta]=0,1$ дL/ч (хлороформ), т. размягч. 423 К и был аморфным, по данным рентгеноструктурного анализа. Исследование процессов термической деструкции проводили в закрытой и открытой системах в вакууме при остаточном давлении 1,33–0,13 Па. Открытая система объемом 10^{-4} м³ состояла из двух частей с достаточно большой разностью температур, что позволяло выводить легколетучие продукты деструкции из зоны реакции. Закрытая же система имела объем $6,5 \cdot 10^{-6}$ м³ и только одну температурную область, в такой системе все продукты распада остаются в зоне реакции. Процессы термической деструкции изучали в динамических и изотермических условиях. В динамике исследования проводили на весах фирмы «Sateram» в аргоне при скорости подъема температуры 5 град/мин. В изотермических условиях исследования проводили в открытой системе [2] в диапазоне температур 473–873 К. Величина навески в обоих случаях составляла 20 мг. Химический анализ газообразных продуктов как в динамических, так и в изотермических условиях проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, газ-носитель — гелий, хроматографические колонки наполнены носителем типа Рогарак Q и углем СКТ-6.

Твердый остаток полимера исследовали методом ИК-спектроскопии. Кроме того, методом золь-гель-анализа исследовали низкотемпературные превращения полимера. Твердый остаток после нагревания помещали в хлороформ, отделяли растворимую часть и измеряли характеристическую вязкость (вискозиметр Уббелоде с висячим уровнем) в хлороформе, предварительно осущенном и перегнанном.

ММ определяли методом светорассеяния на фотогениодиффузометре «Fica».

Предварительная термообработка как метод целенаправленной модификации полимерных материалов начинает получать все большее развитие. При выборе условий термообработки необходимо процесс деструкции остановить на нужной стадии таким образом, чтобы не произошло заметного изменения положительных свойств в материале [3]. Это требует тщательного изучения закономерностей, наблюдающихся при деструкции полимера.

Известно, что для поликонденсационных полимеров в области низких температур (~ до 623 К) характерно протекание процессов ветвления и

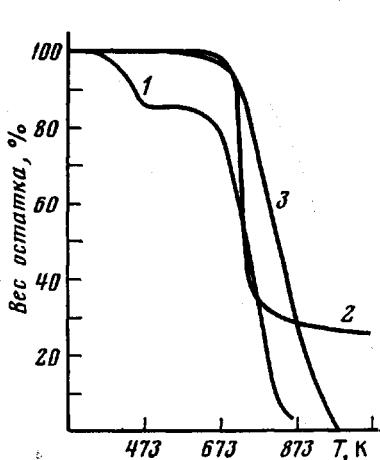


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ТГА полимера ДВ-101 при нагревании на воздухе (1, 3) и в инертной атмосфере (2). 1, 2 – исходный образец, 3 – очищенный

Рис. 2. Хроматографический анализ газообразных продуктов распада полимера в закрытой системе в зависимости от температуры деструкции: 1 – CO, 2 – CO₂, 3 – CH₄, 4 – H₂

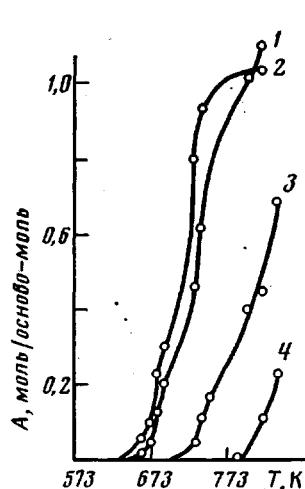


Рис. 2

Рис. 2. Хроматографический анализ газообразных продуктов распада полимера в закрытой системе в зависимости от температуры деструкции: 1 – CO, 2 – CO₂, 3 – CH₄, 4 – H₂

шивания [4–6]. Причем в ряде работ было показано, что при прогревании полимеров в закрытой и открытой системах наблюдается различие в характере деструктивных превращений [7]. Так, например, в работе [8] при проведении деструкции полиарилата Ф-2 (на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина) в закрытой системе характерно отсутствие процессов структурирования, хорошо заметных только при прогревании в открытой системе. В связи с тем что переработку полимера в блоке можно представить как работу полимера в закрытой системе, потребовался тщательный анализ процессов, протекающих при деструкции ДВ-101 в различных условиях.

Высокотемпературная деструкция (623–873 К). Как видно из рис. 1, характер и глубина распада полиарилата в динамическом режиме как в условиях окисления, так и в инертной среде сходны. Существенное влияние на термическую устойчивость полимера оказывает степень его очистки, что особенно заметно при прессовании полимера. Полимер, не подвергнутый очистке, обладал повышенной хрупкостью. Известно, что основная примесь в полиарилате – NaCl, легко взаимодействующий с фенольными соединениями с образованием соляной кислоты [9] (в нашем случае, с дифенилолпропаном или концевыми фенольными группами): $2\text{NaCl} + \text{HOROH} \rightarrow \text{HCl} + \text{NaORONa}$. С повышением температуры влияние примеси NaCl возрастает. В свою очередь дифенилолпропан также будет ускорять процесс распада полимера. При повышении температуры, особенно в присутствии кислых фенолов, он нестабилен и разлагается с выделением фенола, что влечет за собой дальнейший распад сложноэфирных групп. В связи с этим очистка полимера имеет практическое значение для повышения термической устойчивости полимера и улучшения возможности его переработки.

Основными газообразными продуктами деструкции ДВ-101 являются CO и CO₂, количества которых равны соответственно 0,72 и 1,02 моль/осново-моль, при 708 К в продуктах деструкции появляется метан (0,16 моль/осново-моль), а при 773 К – водород (0,6 моль/осново-моль). Эффективные энергии активации выделения CO и CO₂ (167 и 113 кДж/моль соответственно) рассчитаны по методу работы [10]. Исследования в изотермических условиях привели к результатам, позволяющим получить более полное представление о механизме термических превращений полимера. На кривых газовыделения CO и CO₂ (рис. 2) четко выражены отдельные ступени, свидетельствующие о сложности процессов, протекающих при деструкции данного полимера в закрытой системе.

$\frac{dw}{dt} \cdot \frac{dt}{dC} \cdot 10^{-3}, \%/\text{мин}$

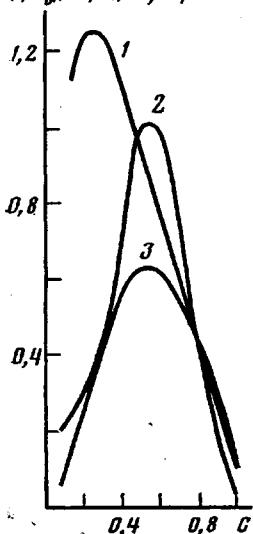


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительной скорости выделения CO_2 от конверсии C при термической деструкции полимера ДВ-101 при 823 (1), 693 (2), 663 К (3)

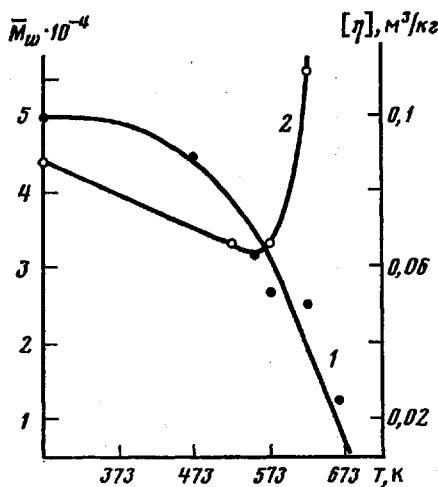


Рис. 4

Рис. 4. Изменение характеристической вязкости (1) и ММ (2) полимера от температуры прогревания в закрытой системе

Низкая скорость распада и небольшая скорость конверсии при температурах до 673 К свидетельствуют о том, что выделение легколетучих продуктов происходит за счет отрыва фрагментов вблизи концов макромолекул. Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию скорости распада и соответственно к увеличению числа разрывов и росту числа концевых групп. Для термической деструкции с инициированием по закону случая и последующим быстрым удалением легколетучего продукта распада установлена следующая закономерность [11]. Максимум скорости потери в весе наблюдается при значениях конверсии не более 0,26. Максимум скорости распада при 823 К мы наблюдали при конверсии 0,26 (рис. 3). Кроме того, полиэфиры очень чувствительны к следам влаги и в области низких температур возможно протекание гидролитических реакций, о чем свидетельствует образование при пиролизе этих полимеров значительных количеств CO_2 . Каждущаяся энергия активации выделения CO_2 , рассчитанная на основании кинетических данных графическим методом, составляет 136,5 кДж/моль.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что действительно наблюдаются различия направления реакций, протекающих при пиролизе в полимерах. Интересно, что при различных температурах образуется не только разное количество CO и CO_2 , но и заметно меняется их соотношение.

Низкотемпературная деструкция. Как показали наши исследования, в закрытой системе решающую роль играют процессы деструкции в отличие от открытой системы, где происходят ветвление и сшивание. При одной

Количество окислов углерода, выделившихся при различных температурах в течение 1 ч нагревания

T, К	CO_2 , моль/ осново-моль	CO , моль/ осново-моль	$\text{CO}_2 : \text{CO}$
663	$0,6 \cdot 10^{-1}$	$0,14 \cdot 10^{-1}$	4,20
673	$9,7 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	2,16
693	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	1,43
733	0,8	0,46	1,74
823	1,0	1,1	0,91

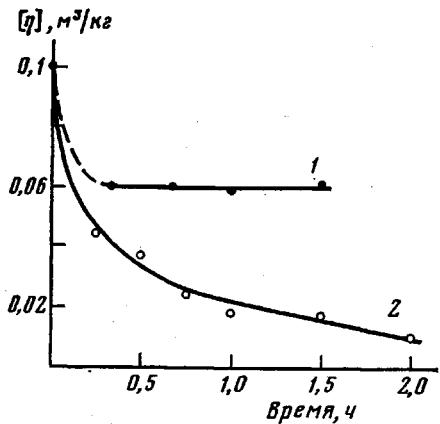


Рис. 5

Рис. 5. Изменение характеристической вязкости полимера ДВ-101 в зависимости от времени прогревания при 523 (1) и 663 К (2)

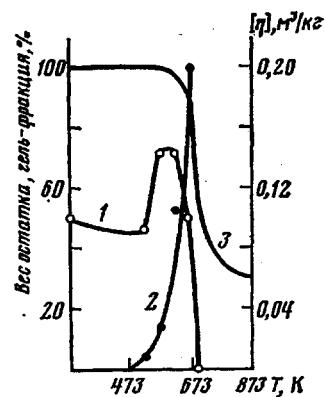


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости (1), количества гель-фракции (2) и потери в весе полимера (3) от температуры пиролиза в открытой системе

и той же температуре (663 К) в открытой системе в образце полимера образовалось 84% геля, вязкость же растворимой части почти не изменилась по сравнению с исходной и равна 0,099 м³/кг. В закрытой системе характеристическая вязкость полимера за то же время (0,5 ч) уменьшилась до 0,032 м³/кг при отсутствии геля.

Мы проследили за изменением гидродинамических параметров полимера в открытой и закрытой системах. На рис. 4 показано изменение характеристической вязкости и ММ полимера от температуры прогревания в закрытой системе. В интервале температур 293–673 К значение характеристической вязкости монотонно уменьшается от 0,10 до 0,01 м³/кг, причем ММ при этом уменьшается только до 573 К, а затем резко возрастает. Следовательно, на ранних стадиях (до 573 К) наблюдается процесс деструкции. Как показали исследования полимерных остатков, изменений в ИК-спектрах не происходит вплоть до температуры 623 К.

Из рис. 5 видно, что характеристическая вязкость полимера, измеренная для разных температур, меняется в зависимости от времени неодинаково. При 663 К она непрерывно уменьшается, при 523 К – уже через несколько минут выходит на плато, т. е. процесс деструкции при данной температуре прекращается.

Процессы низкотемпературной деструкции в открытой системе резко отличаются от процессов в закрытой системе. На рис. 6 приведены изменения количества гель-фракций, потери в весе и характеристической вязкости в зависимости от температуры пиролиза. Видно, что при 523 К в полимере начинаются первые изменения, связанные с ветвлением и структурированием. При 523 К появляется гель и начинает увеличиваться характеристическая вязкость золя, что может свидетельствовать о ветвлении полимера [9]. С увеличением температуры происходит резкое увеличение количества гель-фракции. При температуре, близкой к 573 К, идут процессы структурирования, а начиная с 623 К проявляются процессы деструкции, что выражается в резкой потере в весе полимера в зависимости от температуры и в уменьшении значений $[\eta]$.

Скорость термоокислительной деструкции в закрытой системе полипарилата ДВ-101 значительно увеличивается по сравнению со скоростью деструкции в вакууме, что можно видеть на основе анализа экспериментальных данных (рис. 7). Уменьшение характеристической вязкости полимера происходит при значительно более низких температурах при давлении кислорода 16,8 КПа и продолжительности прогревания 1 ч. Характеристическая вязкость резко падает и в зависимости от продолжительности термоокислительной деструкции (рис. 8). Так, за 1 ч при 573 К

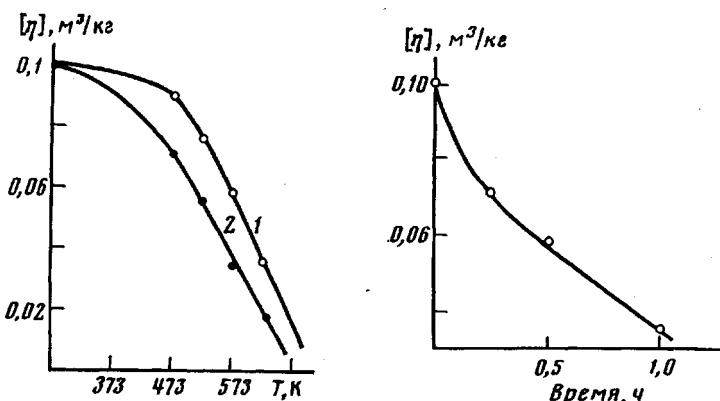


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Изменение характеристической вязкости полимера от температуры прогревания в вакууме (1) и в атмосфере кислорода (2); $P_{O_2}=16,8$ кПа
Рис. 8. Зависимость характеристической вязкости полимера от времени термоокислительной деструкции при 573 К

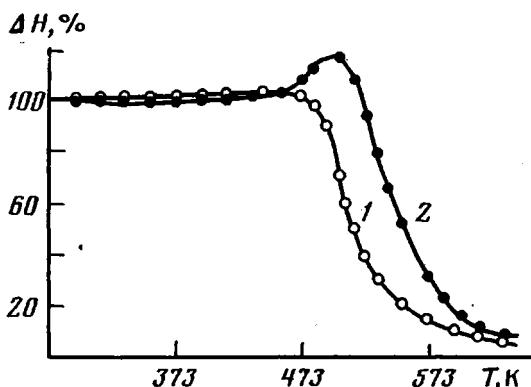


Рис. 9. Термомеханические кривые исходного (1) и предварительно прогретого (2) полимера ДВ-101 при 573 К в течение 1 ч

характеристическая вязкость уменьшилась с 0,10 до 0,01 м³/кг и продолжает, видимо, уменьшаться, не выходя на плато.

При сопоставлении результатов исследования полиарилата ДВ-101 в открытой и закрытой системах и процесса его переработки в изделия методом прессования и литья под давлением было обнаружено, что поведение полиарилата ДВ-101 при переработке аналогично поведению его в закрытой системе, т. е. наблюдается понижение ММ при отсутствии геля. Для улучшения свойств полимера, в частности, с целью повышения теплостойкости полиарилата, проводили предварительное прогревание его в открытой системе до образования геля. На рис. 9 приведены термомеханические кривые образцов непрогретого (1) и предварительно прогретого при 573 К в течение 1 ч (2) полиарилата ДВ-101. Содержание геля в полимере 15–20%. Как видно из рис. 9, предварительное прогревание полимера повышает его теплостойкость на 40°.

Таким образом, исследование процессов деструкции полиарилата ДВ-101 в различных условиях позволило подобрать определенные параметры предварительного прогревания полимера и тем самым создать оптимальную его структуру и использовать его на практике с целью повышения теплостойкости изделий на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудим Т. В., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1802.
2. Лактионов В. М., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2813.
3. Заиков Г. Е., Разумовский С. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 518.

4. Журавлева И. В., Родз В. В., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1981.
5. Журавлева И. В., Родз В. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 569.
6. Родз В. В., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1362.
7. Davis A., Golden I. J. Macromolec. Sci. C, 1969, v. 3, № 1, p. 49.
8. Гамза-Заде А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1973, 250 с.
9. Берлин А. А., Левантовская И. И., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1103.
10. Anderson D. A., Freeman E. S. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, № 159, p. 253.
11. Alknison J., MacCallum J. R. J. Macromolec. Sci. A, 1971, v. 5, p. 945.

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

Поступила в редакцию
17.II.1982

**STUDY OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF COPOLYMER
OF ISO- AND TEREPHTHALIC ACIDS AND
DIPHENYLOLPROPANE**

Zhuravleva I. V., Vakhrusheva N. A. Pavlova S.-S. A.

Summary

The regularities of thermal and thermooxidative degradation of the copolymer of iso- and terephthalic acids and bisphenol A (DB-101) have been studied in the wide temperature range (293-873 K). The difference between degradative processes in open and closed systems was shown. The conditions of preliminary heating of the polymer to enhance its heat-resistance were found.