

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:547(538.141+39)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — НАПОЛНИТЕЛЬ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА

Дмитренко А. В., Иванчев С. С., Волков А. М.,
Шадрина Н. Е., Касторский Л. П.

Изучены структурные изменения при термическом воздействии на сополимеры стирола и акрилонитрила, наполненных мелкодисперсным диоксидом кремния, в зависимости от характера взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя. Химическая фиксация макромолекул сополимера на твердой поверхности обуславливает специфичность термохимических превращений, приводящих к образованию вторичных термостойких полимер-неорганических структур. Характер термохимических превращений привитого сополимера определяется сегментальной подвижностью макроцепей и плотностью их фиксации на твердой поверхности.

Химическая фиксация макромолекул на твердой поверхности приводит, как известно, к существенному повышению жесткости полимерной системы, что в значительной мере определяет свойства композиционного материала [1, 2].

В настоящей работе изучено влияние дисперсной двуокиси кремния на структурные изменения при термическом воздействии на сополимеры стирола и акрилонитрила (САН) с учетом характера взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя, молекулярно-массовых характеристик сополимера и плотности фиксации макроцепей на твердой поверхности.

В работе использовали САН с содержанием акрилонитрильных звеньев 25 вес.%, привитый к аэросилу А-175 методом радикальной полимеризации с использованием наполнителя с фиксированными на поверхности гидропероксидными (ПГП) [3] и (метакрилоксиметил)метилсилановыми (МЭС) [3, 4] группами. Сравнительному исследованию подвергали САН ненаполненный, а также САН в смеси с аэросилом А-175 и силикагелем «Силипор-200». Компандирование САН и наполнителя проводили в МЭК. Привитые полимеры характеризовали по методикам [3, 4]. Использовали порошки с размером частиц 0,1–0,3 мм. Изотермическое прогревание образцов осуществляли в токе азота при 200–450° ступенчато с интервалом 50°, длительность прогревания на каждой ступени 4 ч. ТГА проводили по работе [5] при скорости подъема температуры 5 град/мин. Содержание гель-фракции определяли экстракцией кипящим МЭК полимеров, отделенных от наполнителя селективным растворением последнего в плавиковой кислоте [3, 4].

Состав летучих продуктов термического разложения композиций изучали с помощью микрореактора БП-34, соединенного с газовым хроматографом «Цвет-110» с детектором по теплопроводности и газом-носителем гелием. Для хроматографирования летучих продуктов использовали стальную колонку 1,0×0,003 м, заполненную поропаком Q, пассивированном НF. Температура колонки 80°, детектора 150°, скорость потока гелия 35–40 мл/мин, вес образца (2,0–3,5)±0,02 мг. Хроматограммы рассчитывали по площадям пиков на 1 мг полимерной составляющей образца. Идентификацию компонентов производили с помощью добавки индивидуальных соединений и методом «вычитаний» с помощью специфических реакций. Адсорбционные характеристики САН – аэросилов исследовали в условиях, описанных в работе [6]; термобработку сорбента осуществляли непосредственно в хроматографической колонке. Испытания образцов методом ДСК проводили на калориметре ДСК-1В фирмы «Перкин – Эльмер»

Характер изменений потерь в весе полимерной составляющей композиций на основе САН и дисперсных минеральных наполнителей в изотермических условиях в инертной атмосфере (рис. 1) свидетельствует о зна-

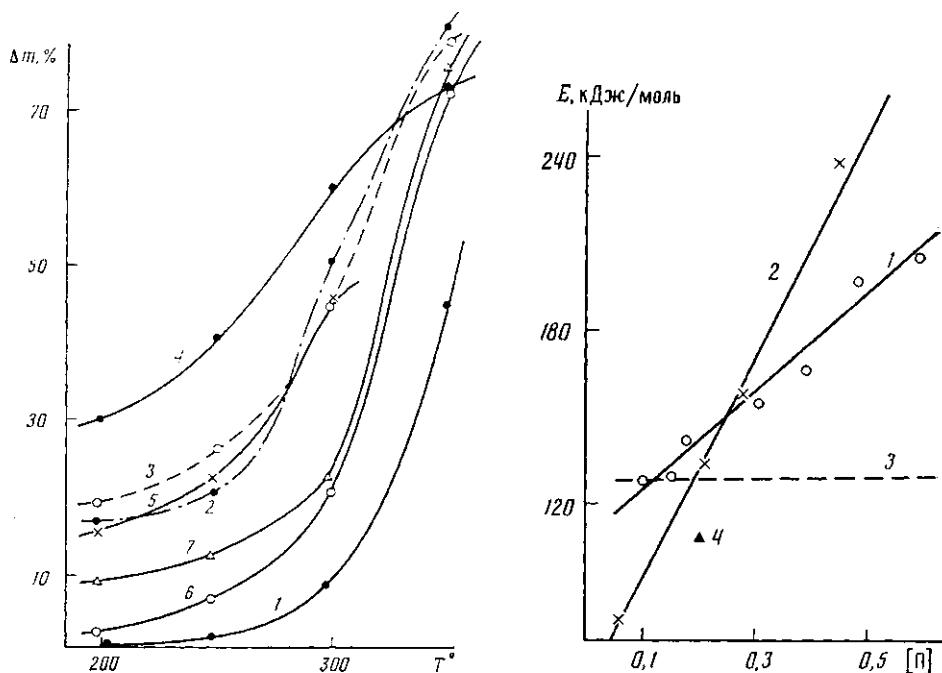


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Изменение глубины разложения (по потере массы Δm) с ростом температуры образцов ненаполненного САН (1), САН+аэросил (2), САН+силикагель (3), САН, привитого к аэросилу (4–7) в изотермических условиях в течение 4 ч нагревания при каждой температуре в среде азота. Тип аэросила: 4–6 – ПГП, 7 – МЭС. Содержание САН на 1 г наполнителя 0,2 (2,3); 0,07 (4); 0,12 (5); 0,33 (6) и 0,47 г (7)

Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации процесса разложения САН, привитого к МЭС-аэросилу (1) и ПГП-аэросилу (2) от содержания полимера Π (в г на 1 г аэросила) в композиции. Штриховая линия 3 относится к ненаполненному САН, точка 4 – к смеси САН+аэросил

чительном влиянии типа взаимодействия полимер – твердая поверхность на ход деструктивных процессов, протекающих в полимере. Физическое совмещение САН с аэросилом приводит к существенному ускорению процессов деструкции и их сдвигу в более низкую температурную область по сравнению с ненаполненным полимером (рис. 1, кривые 1, 2). Большое значение имеет природа наполнителя: в присутствии силикагеля, отличающегося от аэросила пористой структурой (при близком значении удельной поверхности 200 и 175 м²/г), наблюдается углубление процесса разложения полимера в области 200–280° (рис. 1, кривая 3).

Химическая прививка полимерной матрицы к твердой неорганической поверхности значительно (на 15–35%) снижает потери в весе САН в области 200–350° по сравнению с механической смесью полимера и наполнителя при аналогичном соотношении полимерной и неорганической составляющей композиции (рис. 1, кривые 5, 7). Значения эффективной энергии активации E разложения привитого к аэросилу САН, рассчитанные по данным ТГА (рис. 2), на 30% и более превосходят значения E САН, физически совмещенного с таким же количеством аэросила. Увеличение количества привитого полимера на неорганической частице при использовании аэросила обоих типов модификации существенно повышает значения E (рис. 2) и снижает глубину разложения полимера (рис. 1, кривые 4–6).

Термостойкость композиций в значительной степени определяется способом осуществления привитой полимеризации. При сравнении композиций, имеющих одинаковое соотношение полимерной и неорганической составляющей (рис. 1, кривые 5, 7; рис. 2) видно, что в области низких содержаний привитого полимера более высокой термостойкостью обладают

Влияние наполнителя на параметры термодеструкции САН

Опыт, №	Образец	Характеристики САН		Параметры термодеструкции			Среда
		$\bar{M}_{n,10}^t$	количество цепей на поверхности аэросила, отн. ед.	температура начала разложения, °C	температура максимальной скорости разложения, °C	E разложения, кДж/моль	
1	САН ненаполненный	140	—	300	405	130	Азот
2	САН + аэросил	140	—	280	365	110	»
3	САН, привитой к аэросилу	63	0,32	270	340	66	»
4	То же	80	0,75	270	360	77	»
5	»	773	0,38	290	385	159	»
6	»	457	0,99	300	385	242	»
7	»	63	0,32	200	330	55	Воздух
8	»	80	0,75	215	335	54	

композиции, полученные с использованием МЭС-аэросила, по сравнению с композициями на основе ПГП-аэросила. Однако в области высоких содержаний привитого полимера в композиции картина меняется: наибольшей термостойкостью обладает САН, привитый к ПГП-аэросилу. Приведенные данные свидетельствуют о том, что определяющая роль в термохимических превращениях, происходящих в привитом полимерном слое, принадлежит физическому состоянию привитых макроцепей.

В этой связи необходимо проанализировать параметры термического разложения привитого к аэросилу САН в зависимости от значений ММ привитых макроцепей и плотности их фиксации на поверхности неорганической частицы. В качестве объекта исследования был выбран САН, привитый к ПГП-аэросилу. Эти композиции удобны для исследования, поскольку их полимерная часть, отделенная от наполнителя, представляет собой растворимую систему и может быть полностью охарактеризована. Из данных, приведенных в таблице, видно, что при низких значениях ММ привитого САН (опыты 3, 4) двукратное увеличение поверхностной плотности макроцепей лишь незначительно увеличивает температуру начала потери в весе полимера и величину E процесса разложения. По значению E данный процесс близок к термоокислительному процессу разложения привитого САН на воздухе (опыты 7, 8). Увеличение ММ полимера на порядок при том же относительно редком расположении цепей на поверхности (опыт 5) приводит к повышению на 20° температуры начала разложения полимера и к более чем двукратному, возрастанию E . Наибольшая термостойкость привитого САН наблюдается при максимальной плотности макроцепей на твердой поверхности и при высоких значениях ММ (опыт 6).

Из полученных данных следует, что повышенная термостойкость композиций на основе ПГП-аэросила достигается при условии, во-первых, максимального исчерпания поверхностных инициирующих ПГП-групп, которые в противном случае, по-видимому, могут способствовать протеканию процессов термоокислительной деструкции в привитом полимерном слое, и, во-вторых, при наличии высоких значений ММ привитых цепей, обуславливающих определенную сегментальную подвижность привитых цепей.

Для выяснения характера термохимических превращений наполненного САН были исследованы структурные характеристики композиций и их изменения в процессе изотермического прогревания. Анализ ДСК-термограмм наполненных и ненаполненных образцов САН указывает на то, что наличие перехода второго рода из стеклообразного состояния в высокоэластическое существенно зависит от типа взаимодействия полимер — наполнитель. Присутствие в композиции аэросила, не связанного химически с полимером, несколько (на ~2°) повышает значение температуры стеклования T_c САН по сравнению с ненаполненным полимером.

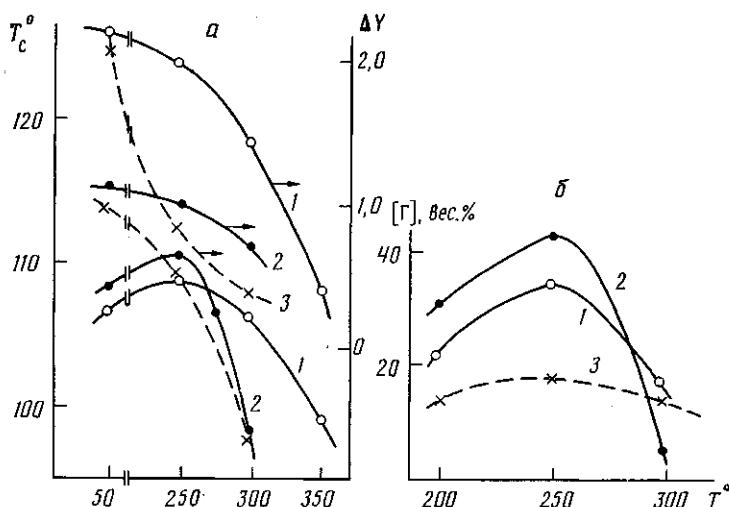


Рис. 3. Изменение T_c , ΔY (а) и выход гель-фракции [Г] (б) ненаполненного САН (1), САН+аэросил (2) и САН, привитого к аэросилу (3) в изотермических условиях в течение 4 ч нагревания при каждой температуре в среде азота

Химическая фиксация полимера на ПГП-аэросиле приводит к смещению значения T_c в сторону более высоких температур с одновременным уширением температурной области перехода, что свидетельствует о более значительном снижении сегментальной подвижности макроцепей в привитом полимере по сравнению с полимером, смешанным с наполнителем. При этом с уменьшением ММ привитого полимера данный эффект усиливается. Так, для привитых полимеров с $M=9,3 \cdot 10^5$ и $4,7 \cdot 10^5$ значения T_c увеличиваются от 107 до 114 и 134° соответственно. При снижении ММ привитых полимеров до $\sim 1 \cdot 10^5$ и ниже этот переход вообще не обнаруживается. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что заторможенность молекулярной подвижности привитых полимерных цепей снижается с ростом ММ. Следует отметить, что привитой САН на основе МЭС-аэросила не обнаруживает перехода второго рода. Это согласуется с ранее сделанными предположениями [4] об образовании структурированного привитого полимерного слоя вследствие протекания реакции передачи цепи в процессе полимеризации.

Смещение T_c и изменение величины скачка перехода ΔY композиции в изотермических условиях приведено на рис. 3, а. Характер изменения T_c ненаполненного САН и наполненного методом смещения имеет общую закономерность: в результате прогревания образцов при $200-250^\circ$ значение T_c несколько повышается, что указывает на структурирование САН и снижение его молекулярной подвижности. Но дальнейшее повышение температуры прогревания приводит к снижению T_c , т. е. к преобладанию процессов деструкции над структурированием. Эти результаты согласуются с данными по образованию гель-фракции в процессе изотермического прогревания исследуемых образцов (рис. 3, б): увеличение выхода гель-фракции наблюдается при $200-250^\circ$, при дальнейшем повышении температуры содержание гель-фракции в полимере снижается. При этом замечено, что в области $200-270^\circ$ в присутствии наполнителя процесс структурирования САН протекает более интенсивно.

При термообработке привитого САН ($M=9,3 \cdot 10^5$) повышения T_c не обнаружено (рис. 3, а): в исследуемом диапазоне температур наблюдается снижение значений T_c композиций, сопровождающееся более интенсивным снижением величины ΔY по сравнению с ненаполненным САН и смесевой композицией. Эти данные свидетельствуют об уменьшении в процессе термообработки размеров и количества сегментов, обуславливающих подвижность привитых цепей. На основании полученных результатов, а также с учетом того, что фиксация САН на твердой поверхности

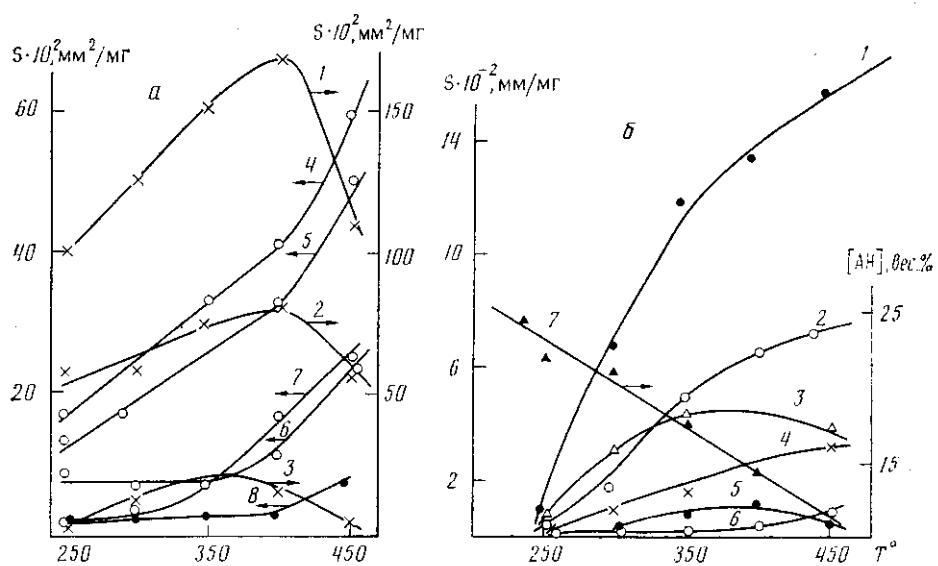


Рис. 4. Выход различных низкомолекулярных продуктов при изотермическом прогревании исследуемых образцов. а: выход амиака (1-3), стирола (4-7), акрилонитрила (8) для ненаполненного САН (7, 8), для смеси САН+аэросил (3, 6) и САН, привитого к аэросилу в количестве 0,08 (1, 4) и 0,12 г/г аэросила (2, 5). ММ полимера составляет $8,0 \cdot 10^4$ (1, 4) и $2,0 \cdot 10^5$ (2, 5); б: выход H_2O (1, 2), CO_2 (3, 4), суммарный выход $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (5, 6), изменение содержания звеньев акрилонитрила в САН (7) для ненаполненного САН (6), для смеси САН+аэросил (5), САН, привитого к аэросилу (1-4, 7) в количестве 0,08 (1, 3); 0,12 (2, 4); 0,33 г/г аэросила (7). ММ полимера составляет $8,0 \cdot 10^4$ (1, 3) и $2,0 \cdot 10^5$ (2, 4)

приводит к более низкому выходу гель-фракции в процессе прогревания композиции по сравнению с непривитым полимером (рис. 3, б), можно говорить о том, что даже в случае высоких значений ММ привитых цепей и наличия у них определенной гибкости, структурирование привитого слоя за счет взаимодействия соседних макромолекул, по-видимому, весьма затруднено.

По данным, полученным при изучении состава летучих продуктов деструкции, видно (рис. 4, а), что радикально-цепной распад макроцепей ненаполненного САН и смеси САН и аэросила в исследуемой температурной области протекает практически с одинаковой интенсивностью. Это определяется близкими количествами выделяющихся стирола и акрилонитрила. Однако при распаде САН в смеси с аэросилом наряду с мономерами замечено также выделение небольших количеств NH_3 , CO_2 и H_2O , т. е. присутствие неорганической поверхности обуславливает протекание распада САН одновременно и по гетеролитическому механизму. В этом отношении наиболее вероятно протекание реакции термогидролиза нитрильных групп водой, сорбированной на поверхности наполнителя, с последующим разложением амидных групп, сопровождающимся выделением амиака и двуокиси углерода.

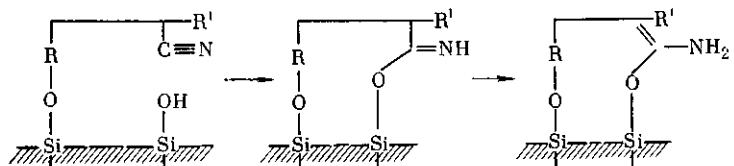
Отмеченное выше (рис. 1) более глубокое разложение САН в присутствии силикагеля связано, по-видимому, с более интенсивным гидролизом нитрильных групп из-за повышенного содержания воды в порах наполнителя. Наблюдаемое же одновременно некоторое усиление процесса структурирования САН в присутствии немодифицированного наполнителя, вероятно, вызвано катализитическим влиянием неорганической поверхности на процессы межмолекулярного взаимодействия макроцепей по нитрильным группам. На основании литературных данных [7] можно полагать, что поверхностные силикатные группы, обладающие кислым характером, а также следы сорбированной на поверхности воды, образующиеся амидные группы и амиак будут способствовать протеканию процессов образования циклических триазиновых и полизометиновых структур, обладающих повышенной термостойкостью. В ИК-спектрах термообработанных образцов снижается интенсивность полосы нитрильных групп при

2250 см⁻¹ и появляется полоса при 1660 см⁻¹, характерная для структур $-\text{[C(R)=N-]}_n-$.

Изучение количественных закономерностей состава летучих продуктов деструкции привитого САН позволило обнаружить ряд особенностей его поведения в отличие от ненаполненного САН и его смеси в аэросилом. Разложение привитого полимера сопровождается выделением существенно больших количеств NH₃, CO₂ и H₂O. Характерно, что в продуктах деструкции практически отсутствует акрилонитрил. Одновременно с этим, по данным анализа термообработанных образцов [4], происходит значительное обеднение привитого сopolимера акрилонитрильными звеньями (рис. 4, б), т. е. фиксация макромолекул САН на твердой поверхности способствует более глубокому протеканию процессов термохимических превращений привитых макроподцепей с участием акрилонитрильных звеньев и твердой поверхности.

Процесс терморазложения привитого САН характеризуется явно выраженным экстремальным характером температурной зависимости образования аммиака с максимумом в области 330–370°. Это свидетельствует о том, что гетеролитический механизм разложения преобладает в области 200–370°; при более высоких температурах усиливается распад полимерной структуры, причем структуры вторичной, по радикальному механизму. Следует отметить тенденцию к снижению интенсивности выделения как стирола, так и NH₃, CO₂ и H₂O во всем исследуемом диапазоне температур при увеличении ММ привитых макроподцепей.

На основании полученных результатов изучения ИК-спектров в совокупности с результатами ДСК- и ТГА-анализа можно говорить о том, что при наличии сегментальной подвижности привитых цепей повышается вероятность протекания внутримолекулярных термопревращений макромолекул, обеспечивающих их повышенную термостойкость. Вполне вероятным представляется наряду с процессами, приводящими к образованию триазиновых и полиазометиновых структур, протекание реакции циклизации через взаимодействие натриильных групп привитых цепей с остаточными поверхностными силанольными группами по аналогии с известными [8] реакциями



Образование полярных центров новых типов на поверхности полимерно-неорганических частиц в процессе термообработки подтверждается результатами исследования их адсорбционных характеристик: ступенчатая термообработка данных материалов приводит к значительному возрастанию селективности разделения спиртов, кетонов, ароматических и алифатических углеводородов [6]. Следует отметить менее интенсивную вторичную функционализацию полимер-неорганической поверхности в случае САН, привитого к МЭС-аэросилу, в отличие от ПГП-аэросила. Это подтверждает тот вывод, что диффузионная заторможенность привитых цепей (в данном случае это связано со структурированием привитого слоя) препятствует взаимодействию их с твердой поверхностью. С этих же позиций может быть объяснена отмеченная выше более высокая термостойкость данных образцов в случае малой толщины привитых слоев.

Таким образом, химическая фиксация макромолекул САН на твердой неорганической поверхности обусловливает протекание специфических термохимических превращений полимера, приводящих к образованию вторичных поверхностных термостойких структур и дополнительной функционализации полимер-неорганических частиц. Данный подход может рассматриваться как способ получения новых термостойких материалов, в частности полимер-неорганических адсорбентов [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В. А., Гузеев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. И., Палаева Т. В., Савельев А. П., Погодалова С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2489.
2. Иванчев С. С., Гольдман А. Я., Дмитренко А. В., Крупник А. М., Перепечко И. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1225.
3. Ivanchev S. S., Dmitrenko A. V. // Plaste und Kautschuk. 1985. B. 32. № 2. S. 41.
4. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Шадрина Н. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 27. № 10. С. 2095.
5. Исаков Г. Н. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Киев, 1985. С. 18.
6. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Шадрина Н. Е., Волков А. М., Улинская Н. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 402.
7. Панкратов В. А., Виноградова С. В. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 1. С. 217.
8. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Промоненков В. К., Воловенко Ю. М. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С—Н, О—Н и S—Н-групп. Киев, 1985. 200 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.IV.1987

INFLUENCE OF POLYMER-FILLER INTERACTION ON THERMAL TRANSFORMATIONS OF COPOLYMER OF STYRENE AND ACRYLONITRILE

Dmitrenko A. V., Ivanchev S. S., Volkov A. M., Shadrina N. Ye.,
Kastorskii L. P.

Summary

Structural changes in copolymers of styrene and acrylonitrile filled with fine-dispersed silicon dioxide under thermal action have been studied for various character of interaction of the polymer matrix and the filler. Chemical fixation of copolymer macromolecules on the solid surface results in specificity of thermochemical transformations leading to formation of secondary thermostable polymer-inorganic structures. The character of thermochemical transformations of graft copolymer is related with segmental mobility of macrochains and with density of their fixation onto the solid surface.