

4. Gottlieb M., Gaylord R. J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 130.
5. Gottlieb M., Gaylord R. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2024.
6. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Валецкая Л. А., Ребров А. В., Новицкая Л. А., Ротенбург С. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 359.
7. Абрамчук С. С., Хохлов А. Р. // Докл. АН ССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 385.
8. Абрамчук С. С., Ныркова И. А., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8.
9. Присс Л. С. Теория высокоэластичности. Состояние и тенденции ее дальнейшего развития. Пущино, 1981. 43 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.07.88

УДК 541.64:542.943

Р. Ю. Андрюлайтене, В. К. Забукас, А. Н. Мачюлис

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНИЗАТОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЛОРИСТЫМ ЛИТИЕМ

При статическом нагревании термоокислительное разложение блочных карбонизатов ПВС протекает при очень малых значениях порядка реакций. Предварительная обработка порошков исходного ПВС водными растворами LiCl снижает скорость термоокислительного разложения и повышает энергию активации. Значения кинетических параметров реакции разложения зависят от количества LiCl, введенного в карбонизуемый полимер. Карбонизаты ПВС, полученные из модифицированного LiCl полимера, характеризуются повышенной термостойкостью и меньшей экзотермичностью при термоокислительном разложении. Влияние добавок LiCl на повышение термостойкости связано с интенсификацией процессов дегидратации на стадии предварительного термоокисления полимера.

Свойства карбонизированных материалов определяются не только технологическими условиями проведения многостадийной высокотемпературной обработки полимера, но также в значительной степени и структурой карбонизуемого полимера. Поэтому изменение структуры полимера с привлечением определенных методов модификации является одним из путей целенаправленного изменения и свойств полимерных карбонизатов. Влияние природы полимера, различных функциональных групп, строения макромолекул и других факторов на процесс карбонизации достаточно широко изучается на примерах получения углеродных волокон [1]. Однако эти вопросы мало проанализированы в исследованиях, связанных с получением блочных карбонизатов из различных полимеров и их композиций. Влияние модификации ПВС на процесс карбонизации и физико-механические свойства полученных карбонизатов изучалось в работах [2, 3]. Вопросы термоокислительного разложения и термостойкости карбонизатов из модифицированного ПВС, несмотря на возможность широкого их применения в конструкциях теплозащитного назначения, мало затронуты.

Цель настоящей работы — исследование термоокислительного разложения карбонизатов ПВС, модифицированного одним из представителей группы неорганических активаторов дегидратации виниловых полимеров — хлористым литием, в условиях статического и динамического нагревания и выявление роли такой модификации в повышении термостойкости карбонизатов ПВС.

Образцы для исследования изготавливали из порошкообразного ПВС 7/1 (ГОСТ 101779-78). Порошки ПВС обрабатывали 1–10%-ным водным раствором LiCl при комнатной температуре в течение 24 ч. Обработанный ПВС подвергали предвари-

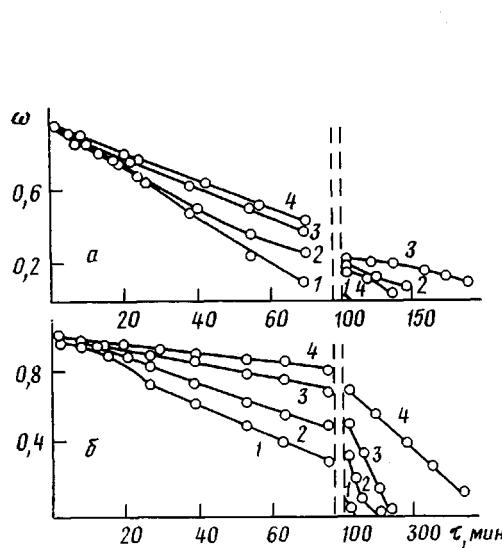


Рис. 1

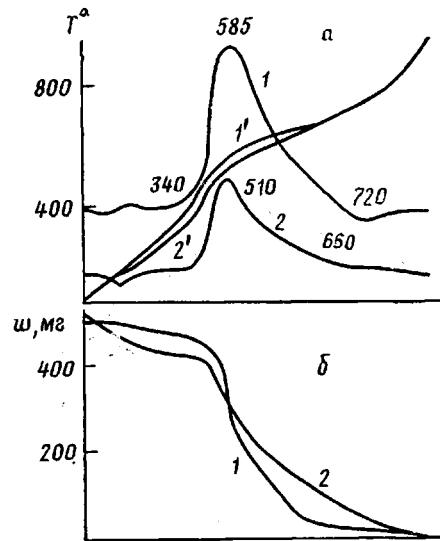


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения степени деструкции блочных карбонизатов при нагревании в статических условиях в среде воздуха при 900 (1), 850 (2), 800 (3) и 750° (4) для термоокисленного ПВС (а) и термоокисленного ПВС, предварительно обработанного 5%-ным водным раствором LiCl (б)

Рис. 2. Дериватограммы блочных карбонизатов из термоокисленного ПВС, немодифицированного (1), предварительно обработанного 5%-ным водным раствором LiCl (2). а – кривые ДТА, б – кривые термогравиметрического анализа. Среда воздух; скорость нагревания 11 град/мин. 1', 2' – ход изменения температуры

тельному термоокислению при 190° в течение 48 ч. Образцы для карбонизации изготавливали путем горячего прессования в виде таблеток диаметром 11 мм и высотой 10±0,25 мм. Отпрессованные образцы помещали в графитовую пресс-форму и подвергали карбонизации в инертной среде (азоте) под давлением 0,5 МПа. Процесс карбонизации проводили по тепловому режиму согласно диаграмме, представленной в работе [2].

Для определения кинетических зависимостей термоокислительного разложения карбонизатов в статических условиях нагревание образцов при определенной постоянной температуре проводили в шахтной электропечи типа Т-40/600. Вес нагреваемых карбонизированных образцов измеряли с помощью приспособленных для этой цели аналитических весов.

Термическое и термоокислительное разложение карбонизатов при динамическом нагревании исследовали на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрден. Эксперименты проводили как в среде воздуха, так и в среде аргона (марка А).

Известно, что при разложении полимеров под воздействием тепловой энергии скорость процесса деструкции ($d\omega/d\tau$) зависит от температуры и степени превращения материалов согласно уравнению [4]

$$\frac{d\omega}{d\tau} = k\omega^n, \quad (1)$$

где n – порядок реакции.

Величину ω , часто называемую степенью деструкции, можно выразить следующим образом:

$$\omega = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

Здесь m_0 , m_τ и m_∞ – вес образцов: исходный, в данный момент измерения τ и после длительного времени нагревания $\tau \rightarrow \infty$ соответственно.

Таблица 1

Значения кинетических параметров k и E термоокислительного разложения при нагревании в статических условиях блочных карбонизатов ПВС

Карбонизаты *	$k \cdot 10^4$ (с ⁻¹) при T°					E , кДж/моль
	700	750	800	850	900	
ПВС	—	1,230	1,400	1,767	2,250	50
ПВС (1% LiCl)	0,983	1,143	1,384	1,717	1,917	36
ПВС (3% LiCl)	0,561	0,737	0,912	1,312	1,625	50
ПВС (5% LiCl)	0,267	0,371	0,632	0,890	1,413	90
ПВС (10% LiCl)	0,295	—	0,709	1,137	1,817	100

* В скобках указана концентрация раствора LiCl, которым обработан образец.

Таблица 2

Элементный состав карбонизатов, полученных из модифицированного ПВС

Карбонизат	Несгораемый остаток, %	Элементный состав, %		
		C	H	O
ПВС, термоокисленный	2,68	85,32	1,68	10,32
Термоокисленный ПВС, предварительно обработанный 1%-ным раствором LiCl	2,98	87,10	1,58	8,34

Примечание. Элементный состав исходного ПВС: C 54,5; H 9,1; O 36,4%.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что при статическом нагревании блочных карбонизатов в среде воздуха зависимости $\omega - t$ при различных температурах линейны. Это означает, что брутто-процесс термоокислительного разложения блочных карбонизатов ПВС (в отличие от разложения карбонизированных ПВС-порошков) протекает при наличии очень малых значений порядка реакций ($n \rightarrow 0$). Из этого следует, что скорость разложения блочных карбонизатов определяется не величиной остатка массы, а интенсивностью процессов диффузии атмосферного кислорода в нагреваемый карбонизат. В данном случае константа скорости реакции k становится равной $d\omega/dt$ и вычисляется по наклону кинетических прямых, представленных на рис. 1.

По зависимости $\ln k = f(1/T)$ [5] были определены энергии активации брутто-процесса E термоокислительного разложения блочных карбонизатов из модифицированного ПВС (табл. 1).

Анализ кинетических параметров термоокислительного разложения карбонизатов, полученных из ПВС, предварительно обработанного водными растворами LiCl различных концентраций и термоокисленного в оптимальных условиях (190°, 48 ч), показал, что значения кинетических параметров k и E зависят от количества введенного модификатора. Так, с увеличением количества LiCl в массе полимера от 0,05 до 0,5 г/г E возрастает от 36 до 100 кДж/моль.

При динамическом нагревании карбонизатов ПВС в среде воздуха кривая ДТА имеет один резко выраженный экзотермический пик, связанный с протеканием процесса термоокислительного разложения материала (рис. 2, кривая 1). При проведении дериватографического анализа в инертной среде этот тепловой эффект не обнаруживается. Реакции термоокислительного разложения карбонизатов ПВС начинаются при 340° и заканчиваются при 720°. Судя по местонахождению экстремального значения кривой ДТА, максимальная интенсивность процесса термоокислительного

разложения карбонизатов ПВС приходится на 585° (скорость нагревания 11 К/мин).

При динамическом нагревании карбонизатов из ПВС, предварительно обработанного 5%-ным водным раствором LiCl, характер ДТА и ТГА значительно изменяется (рис. 2, кривая 2). Реакции термоокислительного разложения начинаются при 380° и заканчиваются при 660° . Максимум кривой ДТА значительно сдвинут в левую сторону, и его местонахождение соответствует температуре 510° . Судя по величинам площадей, находящихся под кривыми ДТА, в этом случае наблюдается меньшая экзотермичность термоокислительного разложения карбонизатов, нежели при нагревании карбонизатов из только термоокисленного ПВС.

При нагревании карбонизатов из ПВС, обработанного водными растворами LiCl, в интервале $60\text{--}140^\circ$ наблюдаемая потеря в весе (до 12%) объясняется выделением влаги, связанной LiCl в карбонизате. Дополнительными исследованиями установлено, что величина потери в весе прямо пропорциональна количеству LiCl, имеющегося в карбонизате.

Из хода термогравиметрических кривых, представленных на рис. 2, видно, что карбонизаты, полученные из ПВС, обработанного раствором LiCl, являются более термостойкими, нежели карбонизаты из термоокисленного исходного ПВС.

Наиболее вероятная причина повышения термостойкости карбонизатов из ПВС, обработанного водным раствором LiCl, заключается в изменении механизма разложения ПВС при его предварительной термообработке. Процесс термоокисления исходного ПВС в основном протекает через образование групп $>\text{C}=\text{O}$. При термоокислении ПВС, обработанного раствором LiCl, выявляются два конкурирующих процесса: образование групп $>\text{C}=\text{O}$ и образование двойных связей $>\text{C}=\text{C}<$. С ростом продолжительности термоокисления последний процесс становится доминирующим над первым [3].

Такое катализитическое действие LiCl на образование двойных связей в полимере и повышение термостойкости ПВС и его карбонизатов можно объяснить исходя из двух позиций. Во-первых, при повышенных температурах LiCl является сильным водоотнимающим агентом и при протекании дегидратации в полимере связывает молекулы воды, образуя кристаллогидратные формы, неустойчивые к повышенным температурам. Связывание выделившейся воды при термоокислении вызывает перемещение равновесия реакции направо и тем самым ускоряет протекающие процессы дегидратации, увеличивает количество двойных связей в макромолекуле. Во-вторых, при повышенных температурах LiCl химически взаимодействует с макромолекулами полимера и повышает его термостойкость. В данном случае LiCl может химически вступать в реакцию с атомным кислородом, перекисными группами или макрорадикалами.

Для подтверждения этих предположений был проведен следующий эксперимент. ПВС-пленки, обработанные 5%-ным водным раствором LiCl, подвергали термоокислению различное время. После термоокисления пленки промывали одинаковым количеством воды. Методом аргентометрического титрования определяли содержание ионов Cl^- в растворе, полученном вымыванием LiCl из пленок ПВС. Количество LiCl, присутствующего в пленках ПВС во время термоокисления (судя по количеству $[\text{Cl}^-]$ в растворе), остается постоянным: при t_t до 24 ч (использовано 0,8 мл 0,0956 н. AgNO_3) количество $[\text{Cl}^-]$ составляло $2,711 \cdot 10^{-3}$ г/10 мл.

Исходя из этого, можно предположить, что влияние LiCl на превращения ПВС при его термоокислении заключается в том, что под его действием образуются термостойкие структурные элементы, способные в начале термоокислительного разложения изменить характер цепных реакций в направлении образования сопряженных систем в макромолекулах, способствующих формированию более упорядоченной углеродной структуры. Из изложенных выше предположений следует, что при объяснении влияния

LiCl на процесс термоокислительного разложения ПВС правдивой остается первая гипотеза.

Элементный состав карбонизатов из термоокисленного ПВС и термоокисленного ПВС, предварительно обработанного 1%-ным раствором LiCl, свидетельствует о наличии в них малых количеств кислорода и водорода (табл. 2). Содержание углерода в карбонизате, полученном из ПВС, термоокисленного в присутствии LiCl, увеличивается. Это связано с тем, что LiCl является активным агентом дегидратации при предварительном термоокислении ПВС, что обусловливает более благоприятные внутренние структурные условия для формирования блочных полимерных карбонизатов, имеющих более высокую упорядоченность углеродной структуры и повышенную термостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие материалы. М., 1974. С. 376.
2. Забукас В. К., Андрюлайтене Р. Ю., Анюнене Й. А., Васюнина Г. В. // Тр. АН ЛитССР. Б. 1977. Т. 6(103). С. 87.
3. Забукас В. К., Андрюлайтене Р. Ю., Мачюлис А. Н. // ЛитССР. Б. 1978. Т. 1(104). С. 95.
4. Audebert R., Anbinea C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 7. P. 965.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. С. 463.

Институт физико-технических
проблем энергетики АН ЛитССР
Каунасский политехнический
институт им. Антанаса Снечкуса

Поступила в редакцию
18.07.88

УДК 541.64:536.7

Т. Н. Базилюк, Е. В. Лебедев

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ АНОМАЛИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ В ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

Исследовали поверхностные, адгезионные и термодинамические свойства бинарных полимерных систем на основе сополимера стирола и акрилонитрила (САН) с ПММА и ПА-12. Система САН – ПММА совместима в широком концентрационном интервале, а САН – ПА-12 – в очень узком. Для обеих систем наблюдали аномальное концентрационное изменение поверхностных (для смеси САН – ПА-12 и адгезионных) характеристик. Максимум указанных параметров расположен вблизи бинодали фазовой диаграммы со стороны однофазного состояния системы, а резкое понижение этих же параметров приходится на область, заключенную между бинодалью и спинодалью.

Качественное описание аномалей, возникающих при расслоении полимерных смесей, хорошо укладывается в рамки представлений, развитых Я. И. Френкелем, о критическом переходном состоянии. Полимер-полимерная система, попадающая в область предельных концентраций, при переходе из однофазного состояния в двухфазное испытывает аномальные изменения свойств, которые в первом приближении можно рассматривать по аналогии с критическими. Переходная область от гомо- к гетерогенному состоянию – сложная область непрерывного продвижения через цепь особых состояний и соответствующих им структур. Особое своеобразие рассматриваемой области в полимер-полимерных системах связано с обилием возможных структурных вариантов и быстрой сменой коллоидно-химического состояния, часто при самых незначительных изменениях соотношения компонентов.