

А. В. Кочубей, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин,
Н. И. Рахмангулова

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Изучены реологические характеристики жидких продуктов пиролиза фосфорсодержащих эпоксидных композиций и влияние фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров на процесс коксообразования при пиролизе. Фосфорсодержащие соединения увеличивают вязкость расплава пиролизующегося полимера и уменьшают гидродинамическое сопротивление расплава. Образующийся в процессе пиролиза расплав полифосфорных кислот и коксовая «шапка» не являются физическим барьером для выхода газов.

Один из путей снижения горючести полимерных материалов — введение добавок, вызывающих значительное увеличение содержания коксового остатка при горении и пиролизе и, следовательно, уменьшение количества летучих продуктов деструкции. Однако это не единственная причина [1], поскольку считают, что образующаяся за фронтом пламени коксовая «шапка» при горении полимера, с одной стороны, может препятствовать выходу летучих продуктов в газовую fazu [2], а с другой — карбонизованный слой может препятствовать диффузии кислорода и активных частиц из пламени к разлагающемуся полимеру, в результате чего скорость пиролиза падает. Но кроме этого существует также мнение, что карбонизованный слой служит «путепроводом» для жидких продуктов пиролиза [3], т. е. под действием поверхностного натяжения жидкые продукты поднимаются по царам кокса, увеличивая выход горючих продуктов в зону горения. Скорость и количество выходящей жидкости оценивают с помощью уравнения Дарси [4]

$$v = \frac{kS}{\eta l} \Delta p - \rho g l,$$

где v — объемная скорость движения жидкости; k — константа Дарси; Δp — перепад давления на входе и выходе пористого материала; l и S — длина и площадь материала; η и ρ — вязкость и плотность материала; g — ускорение свободного падения.

Для изучения процесса коксообразования при пиролизе и горении были определены реологические свойства образующегося кокса — его гидродинамическое сопротивление и вязкость расплава.

Исследовали композиции, состоящие из хлорсодержащей эпоксидной смолы (ЭХД), отвердителя (изометилтетрагидрофталевого ангидрида) и различных фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО). Отвёрждение композиций проводили при 160°.

Гидродинамическое сопротивление, оказываемое расплавом полимера и коксом выходу газа, оценивали по перепаду давления Δp на выходе и входе в пиролитическую ячейку, где находился пиролизующийся полимер (рис. 1). Газ (азот) подавали в пиролитическую ячейку через дроссель, отрегулированный таким образом, что при открытой ячейке (без полимера) расход газа составлял 0,8 см³/с, а скорость его прохождения — 4 см/с. Предварительно были оценены зависимости гидродинамического сопротивления от расхода газа в ячейке для композиций, содержащих и не содержащих ФЭО, и выяснено, что в интервале значений расхода 0,3 (2 см³/с) — 6 см³/с (40 см³/с) расход не влияет на величину Δp для разных полимеров. До и после дросселя были установлены манометры (М-1 и М-2). По показаниям манометра М-1 регулировали вентилем-2 давление в газопроводе до дросселя и тем самым устанавливали постоянный расход газа. Манометр М-2 фиксировал перепад давления до и после пиролитической ячейки. Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-копелевой термопары диаметром 0,2 мм. Спай термопары помещали в глубь образца, который представлял собой порошок с диаметром частиц 0,2–0,5 мм.

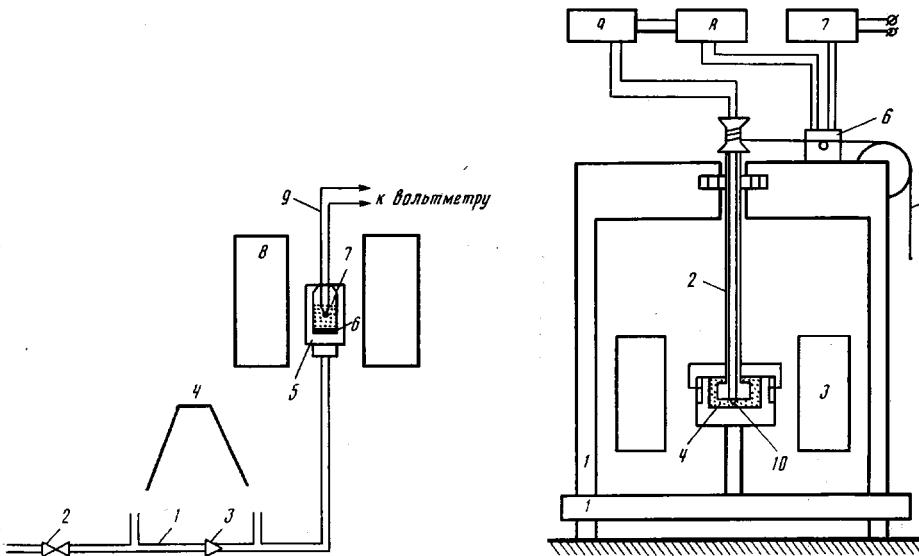


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Схема установки для определения гидродинамического сопротивления расплава полимера и кокса: 1 – газопровод, 2 – вентиль, 3 – дроссель, 4 – манометры, 5 – пиролитическая ячейка, 6 – сетка, 7 – полимер, 8 – электрическая печь, 9 – термопара

Рис. 2. Схема установки для определения вязкости расплава пиролизующегося полимера: 1 – станина, 2 – внутренний цилиндр, 3 – электрическая печь, 4 – полимер, 5 – нить, 6 – переменное многооборотное сопротивление, 7 – блок питания постоянного тока, 8 – дифференцирующее устройство, 9 – светолучевой осциллограф, 10 – термопара

Полученные результаты по определению Δp пересчитывали на удельное гидродинамическое сопротивление, оказываемое коксом, образующимся при пиролизе столбика полимера высотой 1 мм, выходу газа. Для пересчета объема (высоты) пиролизующейся крошки полимера на объем (высоту) того же количества полимера, если бы он был в виде столбика, использовали формулу

$$h_{\text{п}} = \frac{m_0}{\rho_{\text{п}} S},$$

где $h_{\text{п}}$ – высота образца полимера массы m_0 , пересчитанная на случай, если бы образец был не порошком, а в виде столбика; $\rho_{\text{п}}$ – плотность полимера; S – площадь основания пиролитической ячейки.

Рассчитанное значение $\Delta P/h_{\text{п}}$ умножали на поправочный коэффициент: $k = \rho_0/\rho_0$, где $\rho_0 = m_0/V$ (V – объем, занимаемый порошком полимера массы m_0 , учитывающий влияние того, что образец брали не в виде столбика, а в виде крошки). Зависимость Δp от температуры определяли в динамическом режиме при скорости нагревания 100 К/мин с одновременной записью температуры и Δp .

Для определения влияния фосфорсодержащих соединений на процесс коксообразования методом ротационной вискозиметрии была измерена вязкость расплавов композиций, содержащих различные ФЭО, в динамическом режиме в процессе пиролиза. При постоянном увеличении температуры (скорость нагревания 100 К/мин) фиксировали значение вязкости расплава. Вязкость измеряли на приборе, выполненным по типу вискозиметра конструкции Воларовича (рис. 2) [5]. В приборе вращение внутреннего цилиндра осуществляли с помощью грузов весом 100–300 г, подвешиваемых на гибкую нить. Основной характеристикой прибора является его постоянная K , которую можно находить расчетным путем по формуле [5]

$$K = Rg/8\pi^2 \left(\frac{R_i^2 R_0^2 h}{R_0^2 - R_i^2} + \frac{R_i^3 R_0^3}{R_0^3 - R_i^3} \right)$$

где R – радиус шкива (12 мм), на который наматывается нить; R_0 и R_i – радиусы наружного (5 мм) и внутреннего (4 мм) цилиндров соответственно; h – высота уровня жидкости в приборе (10 мм).

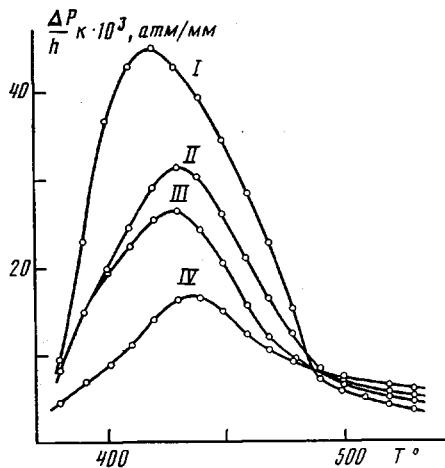


Рис. 3

Рис. 3. Типичная зависимость гидродинамического сопротивления от температуры для эпоксидной композиции, не содержащей ФЭО (I) и композиций, содержащих 5 (II), 15 (III) и 25 вес. ч. ФЭО (IV)

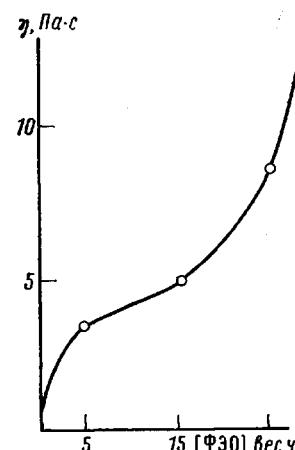


Рис. 4

Рис. 4. Типичная зависимость минимальной вязкости расплава пиролизующихся эпоксиполимеров от состава композиции

Вязкость расплава вычисляли по формуле [5]: $\eta_0 = K(P - P_0)/N$, где N – частота вращения внутреннего цилиндра нить, на которую навешивали грузы, наматывали на вал переменного многооборотного сопротивления, питаемого от источника постоянного тока Б5-47 и подключенного через дифференцирующее устройство к светолучевому осциллографу. Температуру регистрировали хромель-копелевой термопарой диаметром 0,2 мм, введенной в образец.

Для определения частоты вращения внутреннего цилиндра нить, на которую навешивали грузы, наматывали на вал переменного многооборотного сопротивления, питаемого от источника постоянного тока Б5-47 и подключенного через дифференцирующее устройство к светолучевому осциллографу. Температуру регистрировали хромель-копелевой термопарой диаметром 0,2 мм, введенной в образец.

Известно, что использование фосфорсодержащих соединений увеличивает количество коксового остатка при пиролизе и горении полимеров [1]. Считают, что снижение горючести связано с образованием расплавленного слоя полифосфорных кислот, имеющих высокую вязкость [6] и служащих физическим барьером для диффузии газообразных продуктов пиролиза [7].

При определении зависимости гидродинамического сопротивления от состава композиции и температуры было установлено, что для всех композиций, содержащих различные ФЭО, эти зависимости имеют один и тот же вид (рис. 3). Величина максимального Δp и соответствующей ему температуры зависит от количества и вида вводимого ФЭО, но для всех видов композиций характерно снижение максимального гидродинамического сопротивления с увеличением содержания ФЭО в композиции. При превышении температуры расплава, т. е. уже после образования кокса, его сопротивление выходу газа для всех полимеров становится примерно одинаковым и приближается к нулю.

Как и следовало ожидать, с увеличением количества вводимого ФЭО в композицию увеличивается вязкость расплава, что подтверждает образование в процессе пиролиза полифосфорных кислот с повышенной вязкостью [6] (рис. 4). На рис. 5 представлена динамика образования кокса в процессе пиролиза. Видно, что выше температур расплава с увеличением содержания ФЭО в композиции быстрее увеличивается вязкость. Это, по-видимому, связано с тем, что ФЭО катализируют процесс коксообразования. Они способствуют образованию углеродистых структур уже при температурах, незначительно превышающих температуру расплава, что в свою очередь вызывает образование более плотного кокса. Из сопо-

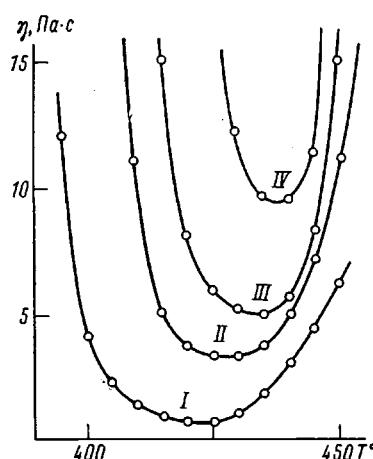


Рис. 5

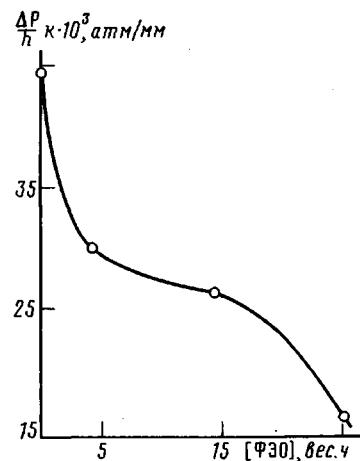


Рис. 6

Рис. 5. Типичная температурная зависимость вязкости η расплава пиролизующейся эпоксидной композиции, не содержащей ФЭО (I) и композиций, содержащих 5 (II), 15 (III) и 25 вес. ч. ФЭО (IV)

Рис. 6. Типичная зависимость максимального гидродинамического сопротивления расплава в зависимости от состава композиции

ставленияя данных, полученных при измерениях гидродинамического сопротивления и вязкости пиролизующихся полимеров, можно объяснить экстремальную зависимость гидродинамического сопротивления от температуры и его уменьшение с увеличением содержания ФЭО в композиции (рис. 6). Вероятно, при увеличении вязкости расплава, после выхода первого пузырька газа через него образующийся проход не успевает схлопнуться (вследствие малой текучести) и образуется «путепровод» для последующего выхода газа. Образование на поверхности горящего или пиролизующегося полимера расплава полифосфорных кислот не только не является физическим барьером для диффузии газообразных продуктов пиролиза, а наоборот, облегчает их выход.

Сопоставление данных, полученных в работе [8] по определению константы Дарси с данными, полученными нами по определению вязкости расплавов, показывает, что поднятие жидких продуктов пиролиза полимера по каналам пор вследствие капиллярного эффекта не может осуществляться из-за их большой вязкости. Так, при условиях, описанных в работе [8] ($P=10^{-2}$ атм, $S=0,2$ см²), даже для максимальной константы Дарси (1000), рассчитанной для различных коксов, поднятие расплава полимера с минимальной характерной для него вязкостью, по порам кокса прекращается для композиций, не содержащих ФЭО ($\eta_0=0,62$ Па·с), при высоте кокса $2 \cdot 10^{-3}$ см, для композиций, содержащих 5% ФЭО ($\eta_0=3,25$ Па·с), — при высоте 8 мкм. При дальнейшем увеличении содержания ФЭО в композиции высота поднятия расплава по порам еще больше снижается.

Таким образом, формирующаяся в процессе пиролиза и горения коксовая «шапка» не является ни «путепроводом» для жидких продуктов пиролиза, ни физическим барьером для выхода газообразных продуктов в зону горения. Очевидно, влияние кокса на процессы пиролиза и горения полимеров сводится к уменьшению теплового потока на поверхность и к уменьшению выхода газообразных продуктов деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полимерные материалы с пониженной горючестью/Под ред. Праведникова А. Н. М., 1986. 224 с.
- Read R. T. // Colourage. 1983. V. 32. № 16. P. 17.

3. Довлигин Т. Х., Жубанов Б. А., Гибов К. М. // Химия и физическая химия полимеров. Т. 49. Алма-Ата, 1979. С. 43.
4. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы. М., 1964. 350 с.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
6. Stackman Robert W. // Ind. and Engng Chem. Prod. Res. and Development. 1982. V. 21. № 2. P. 328.
7. Stackman Robert W. // Ind. and Engng Chem. Prod. Res. and Development. 1982. V. 21. № 2. P. 332.
8. Гибов К. М., Жубанов Б. А., Шаповалова Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 108.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
03.10.88

УДК 541.64:539.199

Ю. И. Поликарпов, А. И. Слуцкер, Н. А. Овсова

ВЛИЯНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Методом температурных волн получены температурно-частотные зависимости модулей и аргументов комплексных теплофизических характеристик ПВА. Определены температурные зависимости его колебательной и конфигурационной теплоемкостей, а также времени релаксации. Показано, что в области размягчения колебательная теплоемкость ПВА резко возрастает, а конфигурационная — имеет максимум. Установлено, что сегментальная подвижность двойственным образом влияет на передачу тепла в полимере, а характер этого влияния зависит не только от абсолютной температуры, но и от частоты температурных колебаний.

Известно [1], что скачок теплоемкости полимеров в области стеклования обусловлен изменением их колебательной и конфигурационной теплоемкостей. При этом конфигурационная теплоемкость, представляющая собой сумму дырочной и конформационной теплоемкостей, связана с сегментальной подвижностью. Однако характер изменения колебательной и конфигурационной теплоемкостей от температуры, а также корректное определение соотношения между их вкладами в скачок теплоемкости являются сложными теоретическими и экспериментальными задачами, которые до настоящего времени не были решены.

Гораздо менее ясна роль сегментальной подвижности в процессе теплопередачи. Это обусловлено в первую очередь тем, что имеющиеся в литературе сведения относительно температурной зависимости теплопроводности полимеров в области их размягчения крайне противоречивы [2–6], а также тем, что для исследования теплопроводности используются в основном стационарные методы, которые мало информативны для изучения роли сегментальной подвижности (флуктуационной динамики макромолекул) в процессе теплопередачи. Применение же нестационарных методов для решения данной задачи затруднено тем, что теории этих методов не развиты с учетом того, что теплофизические характеристики могут зависеть от времени, и поэтому они обычно дают искаженные результаты [7–9].

Таким образом, если при исследованиях теплоемкости полимеров в области стеклования основной задачей является установление количественных соотношений и закономерностей, то при изучении теплопровод-