

Т. ДЖАШИАШВИЛИ, Ю. КРЯЖЕВ,
О. КИРРЕТ, Айли КОГЕРМАН

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИКАПРОАМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕФТЯНЫМИ ПЕКАМИ

T. DZASIASVILI, J. KRJAZEV, O. KIRRET, Aiili KOGERMAN. NAFTAPIGIDEGA MODIFITSEERITUD
POLÜKAPROAMIIDKIUDUDE TERMILINE STABIILSUS

T. DZHASHIASHVILI, J. KRYAZHEV, O. KIRRET, Aiili KOGERMAN. THERMAL STABILITY OF
PETROLEUM PITCH MODIFIED POLYCAPROAMIDE FIBRES

Асфальто-смолистые вещества нефти являются высокоэффективными ингибиторами термической и термоокислительной деструкции полимеров [1]. В сущности нефтяные пеки представляют собой концентрат смолисто-асфальтенового характера [2].

В литературе имеются отдельные сведения о возможности модификации свойств волокнообразующих полимеров с помощью битумов и пеков. Формованием волокна из смесей расплавов битумов и пеков с полиолефинами получают при этом достаточно прочные и пригодные для эксплуатации волокна. Однако систематических исследований в области модификации волокон с использованием нефтяных пеков не проводилось. В частности, до сих пор не исследована термическая устойчивость волокон при введении малых добавок нефтяных пеков. В то же время имеются указания на проявление нефтяными асфальтенами ингибирующей способности в процессах термоокислительной деструкции поликапроамида (ПКА) [1].

В данной работе исследована возможность повышения термической устойчивости ПКА-волокон путем введения в них небольших количеств нефтяных пеков (до 10% от массы волокна).

Для получения волокон использовали три образца пеков, приготовленных из асфальта кубового остатка западносибирской нефти. Эти образцы получали путем длительного нагревания асфальта в инертной атмосфере с постепенным повышением температуры. Выяснилось, что с увеличением конечной температуры обработки пека возрастают температура его плавления и содержание нерастворимой в толуоле фракции, а индекс течения падает (табл. 1). Эти изменения связаны с протекающими в ходе термообработки конденсационными процессами и отгонкой низкомолекулярных фракций, что приводит к возрастанию средней молекулярной массы компонентов пека и их структурированию.

Отсутствие в пеках № 1 и 3 фракции, растворимой в хинолине, и ее низкое содержание в пеке № 2 свидетельствуют, что выбранный режим подготовки пеков является достаточно мягким и что в них практически нет неплавких карбоидных частиц. Была установлена также растворимость использованных пеков в капролактаме.

Для введения пековых добавок в ПКА нами было исследовано два способа: 1) полиамидирование капролактама в присутствии пека; 2) смешение пеков с ПКА в экструдере.

Таблица 1

Условия получения и характеристика пеков

Номер пека	Температура обработки, °С	Время обработки, ч	Температура плавления, °С	Индекс течения при 235 °С	Содержание нерастворимых фракций, %	
					в толуоле (β-фракция)	в хинолине (γ-фракция)
1	250	7	225	0,8	38,9	—
	290	7				
	330	7				
	380	7,5				
2	252	7	200	0,9	3,1	0,27
	290	7				
	331	7				
	360	5				
3	240	7	190	62	0,2	—
	290	7				
	330	10,5				

Таблица 2

Физико-механические показатели поликапроамидных волокон, содержащих пеки

Образец	Содержание пека, %	Относит. вязкость	Прочность, сН/текс	Удлинение, %
---------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------

Способ полиамидирования

Поликапроамид	—	2,72	67,46	23,00
Он же с пеком № 3	0,3	2,35	32,62	41,05
	0,5	2,33	35,27	37,95
	1,0	2,40	31,70	43,35
	5,0	2,35	25,70	58,10
	10,0	2,14	26,95	50,65

Способ смешения в экструдере

Поликапроамид	—	2,76	63,66	27,80
Он же с пеком № 3	1,0	2,60	66,17	21,50
	3,0	2,52	52,69	35,80
	5,0	2,45	50,99	35,00
	10,0	2,40	53,52	28,00
„ с пеком № 2	0,1	2,50	45,42	25,90
„ с пеком № 1	0,1	2,45	49,80	34,50
	0,3	2,42	55,10	19,50

Волокна, полученные вторым способом, имеют более высокие физико-механические показатели по сравнению с волокнами, сформованными из модифицированного полиамидированием полимера (табл. 2). Следовательно, для введения пеков в термопластичный полимер целесообразно использовать способ смешения этих композиций в экструдере.

Для определения термической устойчивости ПКА, содержащего малые добавки нефтяных пеков, был проведен термогравиметрический и дифференциально-термический анализы (ДТА) полученных волокон при динамическом нагревании на воздухе в температурном интервале 20—1000 °С и скорости нагревания 10°/мин (на дериватографе системы «Paulik—Paulik—Erdei»).

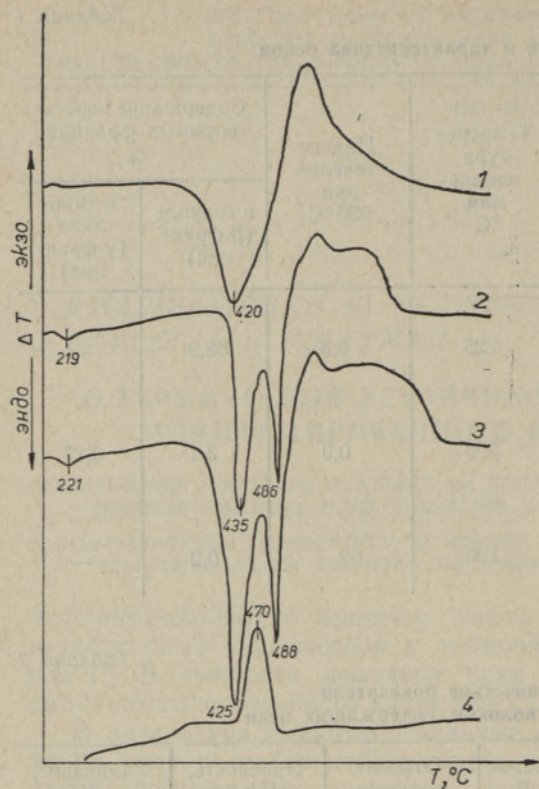


Рис. 1. Термограммы композиций поликапроамид—пек: исходный ПКА (1), ПКА с 5% пек № 3 (2), ПКА с 10% пек № 3 (3), пек № 3 (4).

Анализ летучих продуктов пиролиза ПКА-волокон проводили в системе ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (СПГХ) [3]. Образец волокна (0,3 мг), взвешенный в кварцевую трубку, нагревали в микрореакторе в пределах температур 200—500°. Температуру в реакторе ступенчато поднимали через 20°. После каждого нагрева (15 с) определяли в продуктах пиролиза ϵ -капролактam, CO, CO₂, NH₃ и H₂O [4].

Исследования показали, что с введением пеков в ПКА существенно (на 50—70°) повышается температура начала интенсивного термораспада композиции (рис. 1), тогда как поведение кривой потери массы ПКА, для которого типична деполимеризация в узком температурном интервале с наложением термоокислительных процессов на заключительном этапе распада, не меняется. Большие изменения наблюдаются на кривых ДТА. Если деполимеризация ПКА характеризуется эндотермическим пиком в области 420°, а термоокислительные процессы характеризуются экзотермой с максимумом при 530°, то для волокон, содержащих пеки, наблюдаются расщепление эндотермического пика на два острых минимума при 430 и 480°, а также появление высокотемпературного плеча в экзотермической части кривой (550—630°). Указанные изменения на кривых ДТА не являются результатом наложения процессов термоокислительного распада непосредственно пекa, для которого прослеживается медленная потеря массы выше 350—400°, причем даже при 1000° полного выгорания образца не происходит — коксовый остаток составляет 40%. На кривой ДТА для пекa наблюдается только малоинтенсивный пик при 470°. Следует также отметить, что с повышением добавки пекa в ПКА от 6 до 10% заметных изменений на кривых ДТА модифицированных волокон не наблюдается. Таким образом, можно полагать, что добавка пеков существенно изменяет характер термоокислительных процессов, протекающих при нагре-

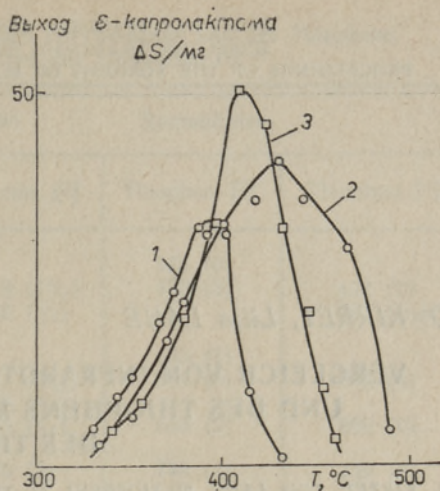


Рис. 2. Скорость выделения ϵ -капролактама при пиролизе пековых волокон: исходный ПКА (1), ПКА с 1% пека № 3 (2), ПКА с 2% пека № 3 (3).

вании ПКА, и ингибирует эти процессы выше 300°, увеличивая температуру начала распада ПКА. Кривые скорости выделения ϵ -капролактама при СПГХ пековых волокон указывают на изменение механизма термораспада ПКА в присутствии пеков: имеет место снижение общего количества ϵ -капролактама при пиролизе ПКА с малым количеством пековых добавок (рис. 2).

Выводы

1. Исследованы два способа введения малых добавок нефтяных пеков в поликапроамид (полиамидирование капролактама в присутствии пеков и смешение композиций пек—поликапроамид в экструдере) и свойства получаемых волокон.
2. Показано, что поликапроамид с добавками пеков проявляет устойчивость к термоокислительной деструкции при температурах выше 300°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоренко А. А., Боголюбов В. М., Кряжев Ю. Г. Исследование ингибирующей способности высокомолекулярных компонентов сернистых нефтей. — В кн.: IX Международный симпозиум по химии органических соединений среды. Тезисы докл. Рига, 1980, 329.
2. Калонтаров И. Я., Елисеев В. С., Кряжев Ю. Г. Светостабилизация ацетилцеллюлозы. — Пластмассы, 1977, № 12, 58—63.
3. Heinsoo, E., Kogerman, A., Kirret, O., Coupek, J., Vilks, S. Stepwise pyrolysis-gas chromatography of viscose fibres. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, N 2, 131—139.
4. Heinsoo, E., Kogerman, A. Stepwise pyrolysis-gas chromatography of nylon-6. — In: Proceedings of the 3rd Danube Symposium on Chromatography, Aug. 31 — Sept. 4, 1981. Siófok, Hungary, 143—146.

Московский текстильный институт

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XII 1984