

УДК 543.226+678.675+665.6

Ольга ОНДА, Людмила КУТЬИНА, Виктор ШТОМПЕЛЬ,
Александр РАЙДА, Лидия БЕРЕГОВАЯ, Хилья ТААЛЬ,
Оскар КИРРЕТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОН ИЗ ПЕКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ

В данной статье представлены результаты исследования некоторых свойств волокон из полимерных систем, содержащих пеки и соединения слабощелочных металлов в виде оксидов (ОМ) и солей карбоновых кислот (СМ). В литературе имеются сведения о возможности модифицирования полимеров с помощью битумов и пеков, которые представляют собой концентраты смолисто-асфальтенового характера [1]. Наличие высококонденсированных сильнозамещенных нафтеноароматических составов и гетероциклических фрагментов, а также широкого набора функциональных групп (СО, СООН, ОН, СОR и т. д.) обуславливает высокую реакционную способность пеков, а следовательно, и содержащих их композиций. Поэтому композиционные волокна с пеками можно использовать в качестве адсорбентов в различных технологических процессах. В присутствии соединений металлов пеки проявляют каталитические свойства, что дает возможность применения композиций, содержащих пеки и соединения металлов, в качестве катализаторов [2]. Объектами нашего исследования являлись промышленный поликапроамид (ПКА), нефтяной изотропный пек и соединения металлов в виде ОМ и СМ. Добавки модификаторов (пеков и соединений металлов) вводили в ПКА путем экструзионного смешения в расплаве, получали смеси, из которых формовали волокна.

Представляло интерес предварительно определить волокнообразующую способность полимерных смесей по характеру их реологического поведения. Для изучения вязко-текучих свойств волокнообразующих смесей ПКА с вышеуказанными добавками проводили реологические исследования на приборе марки ИТР-М при следующих условиях: температура — 230 °С, диаметр капилляра — 0,2 см, длина капилляра — 0,8 см, нагрузка на поршень — 2,16 кгс.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) при заданных условиях вычисляли по формуле

$$\text{ПТР} = \frac{m \cdot t}{\tau},$$

где m — средняя масса продукта, г; t — стандартное время истечения, 10 мин; τ — временной интервал истечения, с.

На основании полученных значений ПТР рассчитывали величину эффективной вязкости, $\eta_{\text{эф}}$:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{5 \times 10^4 \times G \times \rho}{\text{ПТР}},$$

где G — нагрузка на поршень, кгс; ρ — плотность расплава полимера, г/см³.

Зависимость эффективной вязкости ПКА от количества введенных наполнителей

Образец	ПТР, г/10 мин	ΔI , %	$\eta_{эф}$, П
ПКА (без добавок)	20,50	4,5	6005,9
ПКА + 25% пека	23,73	2,23	5188,4
ПКА + 15% СМ	171,3	—	719,0
ПКА + 15% ОМ	22,65	4,8	5436,0
ПКА + 25% пека + 15% СМ	60,49	10,2	2035,0
ПКА + 25% пека + 15% ОМ	17,84	—	6893,6

Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Результаты реологических исследований свидетельствуют о том, что введение в ПКА до 25% мас. пека приводит к некоторому снижению эффективной вязкости расплава ПКА. Такой характер реологического поведения пекосодержащего ПКА объясняется, очевидно, разбавляющим действием пека. Соединения металлов, вводимые в ПКА до 15% мас., также снижают эффективную вязкость полимера, причем более значительно снижают СМ, чем ОМ.

Однако при введении в эти смеси третьего компонента — пека — их эффективная вязкость повышается по сравнению с 2-компонентными смесями в той же закономерности.

Из приведенных результатов следует, что для получения пеконаполненных волокон с адсорбционными свойствами в качестве 3-го компонента можно применять и те и другие исследуемые соединения металлов, однако с точки зрения волокнообразующих свойств более предпочтительны ОМ (прочность волокон, содержащих ОМ, 25—30 гс/текс, содержащих СМ, — до 20 гс/текс).

Комплексное влияние пека и соединений металлов на термическое поведение ПКА изучали методами ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (СПГХ) [3], а также дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ—ДТГ) [4]. Объектами исследования служили образцы ПКА-волокон, содержащих до 30% мас. соединений металлов (ОМ и СМ).

Информация о термических превращениях ПКА, содержащего указанные добавки, была получена методом ДТА—ТГ на дериватографе типа МОМ (Венгрия). Навески 30—100 мг нагревали в платиновых тиглях в среде воздуха до 500°C со скоростью 5°/мин. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты ДТА—ТГ-исследований композиций на основе ПКА

Образец	Температура плавления, °С	Температура начала разложения*, °С	Температура максимальной скорости разложения, °С
ПКА (без добавок)	210	360	430
ПКА + пек	208	355	425
ПКА + СМ	208	310	408
ПКА + ОМ	206	330	410
ПКА + пек + СМ	205	340	400
ПКА + пек + ОМ	205	360	410

* За начало разложения принята температура, соответствующая 5%-ной потере массы образца на кривой ТГ.

Термодеструкция исходного ПКА начинается практически при плавлении образца, однако приблизительно до 350—360 °С она проходит с незначительной скоростью (потеря массы не более 5%) и без значительных тепловых эффектов. Скорость деструкции резко возрастает при 360 °С, достигает максимума при 430 °С и затем падает с повышением температуры до 470 °С, при этом процессы деструкции ПКА в основном заканчиваются, потеря массы составляет около 95%. Процессы в указанном интервале температур проходят без ярко выраженных тепловых эффектов, по-видимому, из-за конкуренции эндотермических процессов разрыва химических связей и выделения летучих соединений с экзотермическими эффектами их окисления. Дальнейшее нагревание (выше 470 °С) сопровождается полной деструкцией ПКА со значительным экзотермическим эффектом. При добавлении в ПКА пека отмечается большая потеря массы при температурах 200—350 °С. Более значительные различия в процессах деструкции ПКА происходят в присутствии компонента ОМ. В этом случае наблюдается снижение начала температуры разложения и максимальной скорости разложения (см. табл. 2). Кроме того, на кривых ДТГ в области температур 330—450 °С четко прослеживается не одна, а две стадии процесса деструкции. Дополнительная стадия в области температур 330—370 °С является, очевидно, следствием влияния примесей, содержащихся в ОМ, на деструкцию ПКА.

Таким образом, каталитическое влияние ОМ на деструкцию ПКА приводит к снижению его термической стабильности приблизительно на 30 °С. Еще более заметное влияние на процесс термической деструкции оказывают добавки типа СМ. Для смеси ПКА+СМ имеет место увеличение скорости деструкции в области низких температур. Потеря массы смеси в объеме 5% происходит уже при 310 °С. Для 3-компонентных смесей, содержащих пеки и соединения металлов, как ОМ, так и СМ, наблюдаются некоторое ускорение процессов разложения композиций в области 300—360 °С, появление в этой области новых пиков на кривых ДТГ и снижение начала разложения образцов (см. табл. 2).

Более заметно снижается температура начала разложения композиций с добавками пека и СМ. Это объясняется, по-видимому, пониженной термической стабильностью соединений СМ, с разложения которых и начинается деструкция композиции в целом. С другой стороны, глубина превращения композиции указывает на то, что процесс в области температур 300—360 °С сопровождается частичным разложением и самого ПКА, т.е. компоненты СМ проявляют заметные каталитические свойства в процессе термодеструкции ПКА. Это явление может быть объяснено процессами ацидолиза ПКА и образованием сшитых структур в присутствии СМ, что и может быть причиной изменения свойств ПКА. Полученные данные можно сопоставить с результатами СПГХ, которые, если судить по температурам начала выделения ϵ -капролактама из исходного ПКА и из исследуемых смесей, в основном совпадают (см. табл. 3).

Таблица 3

Выход ϵ -капролактама при пиролизе образцов ПКА-волокон, содержащих пеки и соединения металлов

Образец	Средний выход ϵ -капролактама, $\Delta S/\text{мг ПКА}$	Температура начала выделения ϵ -капролактама, °С
ПКА (без добавок)	173,5	350—360
ПКА + 30% пека	166	350
ПКА + 5% ОМ	217	330
ПКА + 30% пека + 5% ОМ	200	350
ПКА + 30% пека + 5% СМ	334	330

На основании исследования 3-компонентных смесей (ПКА+пек+соединение металла) установлено, что с точки зрения улучшения волоконобразующих свойств, а также прочностных показателей более предпочтительны оксиды металлов. Введение солей металлов в пекосодержащие композиции приводит к некоторому ухудшению термической стабильности, снижению температур начала разложения и максимальной скорости разложения. Это связано, очевидно, с протеканием процессов ацидолиза ПКА в присутствии таких соединений металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колонтаров И. Я., Елисеев В. С., Кряжев Ю. Г. и др. Светостабилизация ацетилцеллюлозы // Пластмассы, 1977, № 12, 58.
2. Поконова Ю. В. Практическое использование продуктов химических превращений высокомолекулярных соединений нефти // Тезисы совещ. «Высокомолекулярные соединения нефти». Томск, 1985.
3. Когерман А. Пиролизная газовая хроматография в исследовании термических свойств полимеров // Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 4, 235—243.
4. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М., 1988.

Киевский филиал ВНИИВ

Поступила в редакцию
29/VI 1989

Институт химии
Академии наук Эстонии

*Olga ONDA, Ludmilla KUTINA, Viktor STOMPEL, Aleksander RAIDА,
Lüdia BEREGOVAJA, Hilja TAAL, Oskar KIRRET*

METALLISISALDUSEGA POLUMEERSETEST PIGIKOMPOSIITIDEST SAADUD KIUDEDE TERMIJISED OMADUSED

On uuritud naftapigisid ja metallide oksiidide või karboonhapete sooli sisaldavate polükaproamiidkiudude termilisi omadusi. Nimetatud komposiidid on praktikas tähtsad adsorbentide ja katalüsaatoritena. Uurimismeetoditena on kasutatud astmelist pürolüüs-gaasikromatograafiat, DTA-d ja TG-d. On näidatud, et naftapigis sisalduva polükaproamiidkiu termilised omadused halvenevad metallide oksiidide, eriti aga karboonhapete soolade manulusel.

*Olga ONDA, Ludmila KUTINA, Viktor SHTOMPEL, Aleksander RAIDА,
Lydia BEREGOVAYA, Hilja TAAL and Oskar KIRRET*

THERMAL PROPERTIES OF FIBRES OBTAINED FROM METALLIC POLYMER PITCH COMPOSITES

In this work petroleum pitches and thermal properties of polycapraamide fibres containing metal oxides or carboxylates have been studied. The above composites are useful as adsorbents and catalysts. The following research methods have been used: stepwise pyrolysis gas chromatography, DTA and TG. It has been shown that the thermal properties of polycapraamide fibres containing petroleum pitches deteriorate in the presence of metal oxides, especially carboxylates.