

УДК 541.64+541.126]:543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИНОИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, В. Л. МИКОВ, Т. П. МОРОЗОВА, И. М. ЛУКАШЕНКО,
Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Горение полимеров в основном исследуется на термопластах, чаще всего деструктурирующихся до мономера либо дающих при разложении широкий спектр паргазообразных продуктов. Горение коксующихся полимеров, особенно терморективных, изучено слабо. Не затрагивая механизма возникновения пожара (газофазное или гетерогенное самовоспламенение или зажигание), можно считать, что процесс горения, как правило, протекает в газовой фазе, в том числе и у коксующихся полимеров. Отсюда следует, что термическое разложение — пиролиз является той стадией, которая определяет поступление горючих компонентов в реакционную зону, где выделяется тепло, необходимое для поддержания или развития процесса горения.

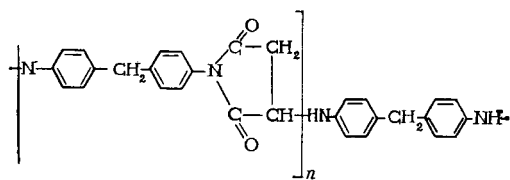
При прогнозировании пожароопасности полимерных конструкций, а также математическом моделировании процессов горения важно иметь данные о составе продуктов пиролиза и кинетике этого процесса.

В случае деструкции коксующихся материалов летучие продукты диффундируют из зоны реакции во внешнюю среду. По мере нарастания коксового слоя и распространения зоны разложения вглубь материала происходит переход реакции пиролиза из области кинетической в диффузионную. Повышению роли диффузного фактора способствует и рост скорости нагревания в случае высоконтенсивных воздействий при пожарах. Все это приводит к тому, что кажущаяся кинетика перестает отражать собственно химические реакции. В существующих математических моделях горения отсутствует корректировка кинетических факторов по мере распространения зоны пиролиза вглубь материала. Это снижает достоверность результатов расчетов и искажает их физическую интерпретацию.

Изменение химизма пиролиза, очевидно, приводит к изменению качественного и количественного состава его продуктов. Для получения надежной информации о собственно химической кинетике процесса деструкции необходимо исключить по мере возможности влияние фактора диффузионного торможения. Обычно этого достигают путем уменьшения навески исследуемого образца и создания условий вакуума.

Изучение кинетики и состава продуктов разложения проводилось с помощью модифицированного магнитного масс-спектрометра МХ-1303 [4]. Пиролитическая ячейка с электронагревателем и системой терморегулирования присоединялась непосредственно к трубке напуска источника ионов масс-спектрометра. Исследуемый образец массой 0,3—0,5 мг помещался в пиролитическую ячейку в кварцевом капилляре, после чего ячейка вакуумировалась. В ходе эксперимента осуществлялась периодическая съемка масс-спектров и измерение полного ионного тока. Пиролиз проводился в условиях линейного программированного нагрева со скоростью 20 град/мин в диапазоне температур 30—700 °С в вакууме.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования пиролиза коксующегося полиаминоимидного связующего (ПАИС), отвержденного при 180°. По литературным данным [3], ПАИС-олигомер характеризуется наличием NH₂-группы и ненасыщенных двойных связей. Предполагаемая структура его следующая:

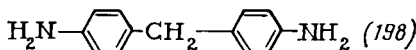
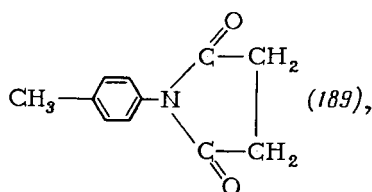
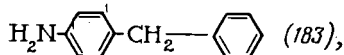
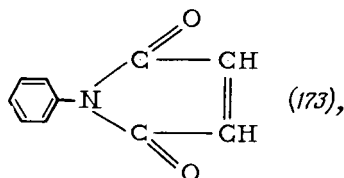


Структурирование происходит за счет раскрытия двойной связи малаимида.

Используемый в работе метод пиролитической масс-спектрометрии позволил определить качественный и количественный состав продуктов деструкции, динамику выхода, кинетические параметры процесса их образования и термические характеристики. Для выделения из масс-спектров сложной смеси продуктов деструкции масс-спектров отдельных компонентов применялась многократная съемка в ходе пиролиза при изменяющихся температурах. Все ионы, принадлежащие масс-спектру одного и того же соединения, связаны между собой постоянными отношениями интенсивности их пиков. Сравнение относительных изменений пиков

различных ионов в разных масс-спектрах позволяет группировать ионы, принадлежащие отдельным продуктам пиролиза [1].

Используя масс-спектры некоторых модельных соединений, а также литературные данные, нам удалось с учетом возможных путей распада под электронным ударом идентифицировать значительную часть продуктов деструкции полимера¹: CH_4 (16), NH_3 (17), HCN (27), C_6H_6 (78), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (93), $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ (107), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (168). Поскольку большинство модельных соединений отсутствует, некоторые предполагаемые структуры были выбраны по аналогии с соединениями, обладающими той же фрагментацией и соотношением интенсивностей молекулярных и осколочных ионов.



По методике количественного анализа сложных многокомпонентных смесей продуктов пиролиза [4], включающей выбор характеристических признаков, интегрирование аналитических характеристик определяемых компонентов и учет взаимных наложений масс-спектров, установлено содержание идентифицированных компонентов пиролиза полимера (табл. 1).

Основными компонентами, выделяющимися в результате пиролиза, являются анилин, метиланилин, метан, аммиак, цианистый водород. В значительных количествах обнаружен бензол и продукты с молекулярными массами 183 и 198. Количество идентифицированных продуктов в ПАИС составляет 66,2%. Отсутствие в их числе более высокомолекулярных соединений объясняется, очевидно, тем, что температура их кипения выше температуры разложения.

Термические характеристики полимера ПАИС оценивались на основании результа-

Таблица 1

Содержание идентифицированных продуктов пиролиза ПАИС (% отн. от полного ионного тока)

Молекулярная масса	Содержание	Молекулярная масса	Содержание
16	12,5	173	0,4
17	5,6	175	0,4
27	2,1	183	1,9
56	1,9	187	0,3
78	3,9	189	1,0
93	13,4	198	2,3
107	15,4	252	0,2
119	1,6	278	0,8
133	1,0	280	0,5
168	1,0	Не идент.	33,8

тов анализа масс-термограмм, построенных по значениям полного ионного тока (ПИТ). Из анализа термической кривой (рис. 1) следует, что образование продуктов в процессе пиролиза происходит в несколько стадий. Первая стадия выражается четким пиком с максимумом при температуре 420° и небольшим плечом при температуре около 370°, вторая — плохо разрешенным пиком с максимумом около 580°. Сначала выделяются анилин (в два этапа с максимумами при 370 и 420°) и метиланилин. Большой удельный вес анилина и метиланилина в продуктах деструкции ПАИС обусловлен разрывом $\text{C}_{ал}-\text{C}_{ар}$ связи, ведущим к образованию стабильных структур. Выходу продуктов с более высокими массами, в том

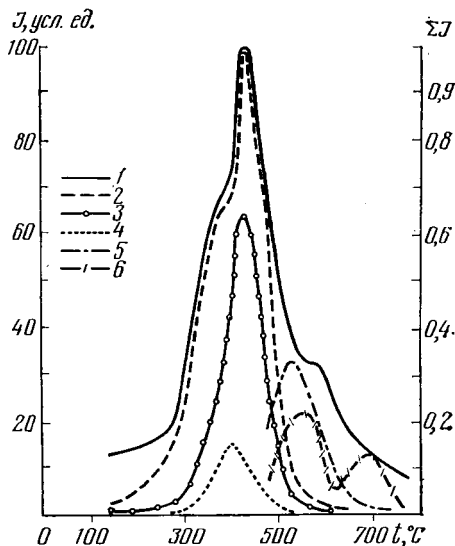


Рис. 1. Масс-термограммы пиролиза коксующегося ПАИС. Суммарное выделение летучих продуктов (1) и отдельных продуктов пиролиза композиции ПАИС — анилина (2), метиланилина (3), продукта с массой 183 (4), метана (5) и аммиака (6).

¹ В скобках указаны массовые числа.

Элементный состав
исходной композиции ПАИС и коксовых
остатков (расчет проведен на 100 % С)

Образец	N	H
Исходный	12,4	6,9
Кокс _{300°}	11,7	5,5
Кокс _{400°}	10,6	3,3
Кокс _{600°}	8,9	2,9
Кокс _{700°}	8,2	2,1
Кокс _{800°}	7,4	2,2

числе 183 и 189, соответствует максимум на термической кривой при 390°. Начиная приблизительно с 450° наблюдается активное выделение газов метана, аммиака и цианистого водорода.

Расчет энергии активации образования некоторых продуктов проведен по методике, описанной в [2]. Значения ее составляют: для анилина — 73,6 и 173,5 кДж/моль (соответственно для 1-го и 2-го этапа), метиланилина — 31,8, продукта с массой 183 — 141,7 кДж/моль.

Изучение летучих продуктов пиролиза проводилось методом пиролитической масс-спектрометрии, а нелетучий остаток исследовали с помощью термического анализа. Образец ПАИС был снят на дериватографе в токе азота при изменении температуры от 25 до 1000° со скоростью 15 град/мин. Навеска составляла 620 мг.

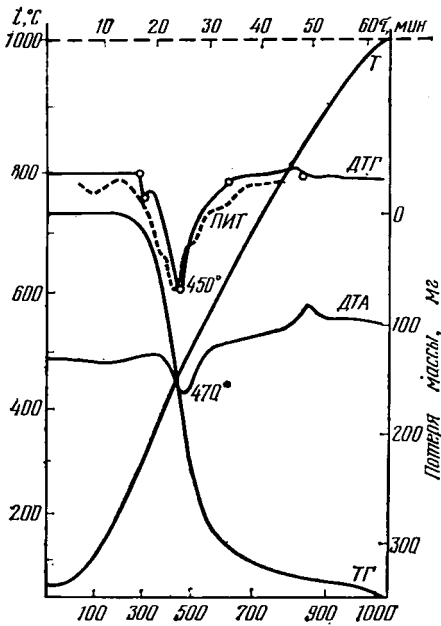


Рис. 2. Дериватограмма и ПИТ полимера ПАИС.

На кривой ДТГ (рис. 2) наблюдался небольшой эффект с максимумом при 320° и заметный эффект при 450°. На кривой ДТА они сопровождались двумя эндоэффектами. Выше 800° отмечался экзоэффект с максимумом при 860°, по-видимому, связанный с перестройкой структуры. Как видно из рис. 2, процесс термодеструкции протекал в интервале температур 300—800° и сопровождался потерей массы, равной 52%. При нагревании ПАИС до 1000° последняя составила 55,6%, причем к моменту достижения первого максимума на ДТГ-кривой она была равна 1,6%, ко второму максимуму — 18,6%. ДТГ-кривая, полученная на дериватографе, аналогична термической кривой, построенной по значениям полного ионного тока (ПИТ). Незначительные их различия, заключающиеся в сдвиге миниму-

мов скоростей потери массы и в температурах начала процесса деструкции, обусловлены условиями проведения эксперимента (при термическом анализе исследования проводились в токе азота и использовалась навеска 620 мг, при пиролитической масс-спектрометрии деструкция проходила в вакууме, навеска составляла 0,3 мг).

На кривой ДТГ взяты температурные точки, характеризующие изменение скорости реакции (отмечены на рис. 2 кружочками). Навеска полимера 200—300 мг равномерным тонким слоем наносилась на кварцевую лодочку, которая помещалась в кварцевую трубку, снабженную кварцевыми шлифами для предотвращения подсоса воздуха. Трубка продувалась в течение 30 мин гелием для освобождения образца от следов кислорода. Далее образец нагревали до выбранной по ДТГ-кривой температуры и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин. Затем его охлаждали до комнатной температуры в токе гелия, расход которого составлял 180 см³/ч.

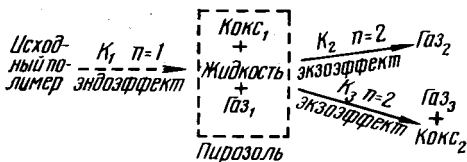
При нагревании образцов изменялось их состояние. Так, при температуре 300° наблюдался белый дым, при 400° выделялось небольшое количество темноокрашенной жидкости, а остаток становился более пористым по сравнению с исходным образцом и приобретал небольшой блеск. При 450° не происходило заметного выделения продуктов. При 620° на стенках трубки скапливалось вещество черного цвета, при дальнейшем нагреве до 800° содержание черного вещества, осевшего на стенках трубки, увеличивалось.

Расчет показал, что содержание водорода и азота в коксовом остатке при 800° снижалось соответственно до 2,2 и 7,4% при 6,9 и 12,4% в исходной композиции.

Итак, пиролиз коксуемых полимеров представляет собой систему взаимообусловленных реакций разложения и уплотнения, идущих одновременно и непрерывно. Однако сначала скорость мономолекулярных реакций крекинга, определяющих снижение молекулярной массы продуктов разложения, превышает скорость процесса карбонизации. В результате этого выделяются низкомолекулярные продукты, а в остальном веществе возникают новые ненасыщенные связи и активированные радикалы. При дальнейшем повышении температуры начинают преобладать реакции синтеза остатка.

Вследствие того, что карбонизация происходит в результате поликонденсационных процессов, наряду с коксом — твердым высокомолекулярным продуктом — образуется некоторое дополнительное количество летучих низкомолекулярных продуктов. Интенсивность выделения летучих продуктов на стадии расщепления — крекинга и синтеза — карбонизации — различны.

На основании результатов, полученных с использованием комплексного термического анализа, нами предложена следующая кинетическая схема превращений при коксовании:



Данная схема показывает сложность процессов, происходящих при нагревании полимера, и необходимость учета в кинетических расчетах всей гаммы образующихся продуктов от газообразных до твердых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Лебедевская В. Г. Об идентификации продуктов деструкции высокомолекулярных соединений с помощью масс-спектрометрии. — ВМС, 1977, т. XIX, № 7, с. 1646—1647. — 2. Калинин Г. А., Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Кончиц В. А., Хмельницкий Р. А. Об определении кинетических параметров по характеристическим точкам на кривых ДТГ. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 5, с. 201—204. — 3. Киселев

Б. А., Степина И. А., Давыдова И. Ф., Тихонова Г. Н., Егоров А. М., Ерж Б. В. Полиаминоимидное связующее и стеклопластики на его основе. — Пластмассы, 1979, № 4, с. 18—22. — 4. Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С., Калинин Г. А., Ковалева Н. М., Батизат В. П. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования жидких эпоксидных смол. — ВМС, 1976. Т. XVIII (А), № 5, с. 1133—1140.

Статья поступила 27 октября 1980 г.

SUMMARY

The results of the investigating the pyrolysis of coking aminoimide polymer by means of complex thermal analysis technique are discussed. Tests were conducted at 800—1000 °C with heating rate 20 grade/min. The results may be used for more exact determination of physical concepts and mathematical models of pyrolysis under combustion of coking polymers.