

УДК 543.226+678.675+665.6

Л. КУТЬИНА, А. ДОРОЖКИН, Хилья ТААЛЬ, Айли КОГЕРМАН,
Ольга ОНДА, Т. БЕЛИЧЕНКО, Г. БЕРГ, В. ШТОМПЕЛЬ, О. КИРРЕТ

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПЕКОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИКАПРОАМИДА

При использовании пеков в качестве модифицирующей добавки к поликапроамиду (ПКА) решающее значение имеют их структурно-механические и физико-химические свойства, которые в значительной степени зависят от источника сырья для получения пеков. Химический состав и свойства пеков могут колебаться в широких пределах, поскольку различны как природа исходного сырья (тип нефти, каменного угля), так и условия технологических процессов, приводящих к образованию пеков.

В исследовательской и технологической практике стало общепринятым следующее разделение пеков на фракции, отличающиеся по растворимости [1]: нейтральные смолы или мальтены, растворимые в легком бензине, пентене, гексане (γ -фракция); асфальтены, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле, толуоле (β -фракция); карбены, частично растворимые в пиридине, хиолине (α_2 -фракция); карбоиды, практически ни в чем не растворимые (α_1 -фракция). В результате термических превращений одна фракция переходит в другую, что сопровождается ростом молекулярной массы, отношения C/H и ароматичности.

В реальных пековых продуктах все указанные фракции существуют и в принципе мало отличаются друг от друга по строению фрагментов, однако асфальтены (β -фракция) являются наиболее представительной частью системы и поэтому они, сохраняя пластичность, растворимость и имея уже высокие молекулярные массы, в основном определяют физико-химические характеристики пека. Кроме того, асфальтены оказывают сильное влияние на вязкость связующего, поскольку большая часть функциональных групп связующего — фенольных и карбонильных — находится именно в этой фракции [2].

Различия между пеками по химическому составу, ароматичности и другим показателям влияют на их термическую стабильность и термостабилизирующую способность. В свою очередь можно предположить, что структура и физико-механические свойства модифицированных нитей ПКА—пек во многом будут определяться характеристикой фракционного состава пека, содержащегося в полимере.

В данной статье представлены результаты исследования влияния фракционного состава пеков на термические свойства модифицированных ПКА нитей. Использовали нефтяные пеки, приготовленные из асфальта кубового остатка нефти.

Подготовку пеков осуществляли путем длительного нагревания асфальта в инертной атмосфере с постепенным повышением температуры. Характеристики применяемых пеков представлены в табл. 1.

Как следует из представленных данных, все исследуемые пеки заметно отличаются по фракционному составу. Было установлено также, что эти пеки обладают способностью к волокнообразованию.

Объектом исследования явились волокна, сформованные из смесей ПКА и 30% каждого в отдельности из представленных в таблице пеков, приготовленной экстракционным смешением компонентов в расплаве.

Характеристика фракционного состава нефтяных пеков

Образец	Температура размягчения, °C	Содержание фракций, %		
		γ	β	$\alpha_1 + \alpha_2$
Пек № 44	215—220	8,7	89,1	2,2
„ № 45	190—195	24,0	75,0	до 1
„ № 84	190	25,7	74,0	0,3
„ № 47	166	33,0	66,0	до 1
„ № 35	195—200	28,3	50,7	21,0
„ № 38	220—225	22,0	45,0	33,0

На примере ПКА волокон, модифицированных пеками № 38 и № 45 как наиболее различающимися по фракциям, определены их термические свойства в зависимости от фракционного состава вводимых пеков. Термическую устойчивость модифицированных волокон исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа в области температур 20—600 °C при скорости нагрева от 3 до 10°/мин. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние фракционного состава пека на термическую устойчивость модифицированных поликапроамидных волокон при нагревании до 600 °C (скорость нагрева 10°/мин)

Образец	Температура интенсивной деструкции, °C	Максимальная скорость потери массы, %/мин	Суммарная потеря, массы, %
ПКА—пек № 38	360	6,7	100,0
ПКА—пек № 45	410	7,2	91,0

ПКА волокно, модифицированное пеком № 45, отличается большей термоустойчивостью, о чем свидетельствуют сохранение массы образца при нагревании до 600 °C и скорость потери массы. Это, по-видимому, обусловлено тем, что пек № 45 характеризуется повышенным содержанием асфальтенов (β -фракции), которые, как уже указывалось выше, являются определяющими в оценке их физико-химических свойств.

Дополнительная информация о влиянии фракционного состава на термораспад модифицированных пеками ПКА волокон была получена методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (СПГХ), который позволяет не только определять температурный интервал термораспада волокон, но и идентифицировать выделяющиеся летучие продукты [3]. Работу проводили на газовом хроматографе «Хром 5», снабженном блоком пиролиза. Летучие продукты разделяли на двух колонках. Пиролиз пробы (2 мг) проводили в течение 12—15 с при температурах от 300 до 700 °C. Результаты этих исследований приведены в табл. 3. Они подтверждают данные ДТА о большей термоустойчивости волокон, модифицированных пеком № 45, по сравнению с волокнами, модифицированными пеком № 38.

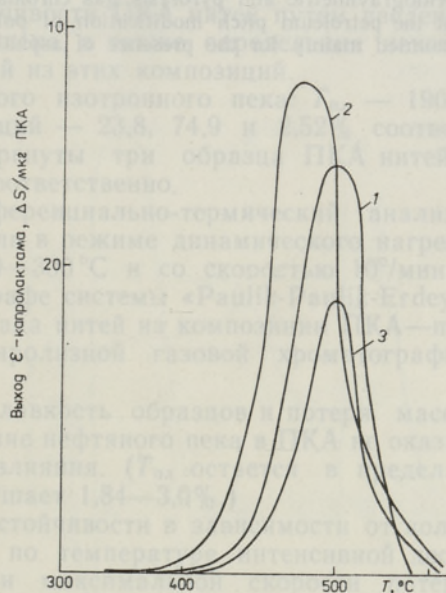
Для обоснования этого факта было проведено фракционирование пека № 35, близкого по составу к пеку № 38. Метод фракционирования основан на принципе селективного растворения отдельных углеводов в различных растворителях. В качестве растворителей использовали гексан и толуол.

Выход летучих продуктов при пиролизе модифицированных пеками поликапроамидных волокон

Образец	CO		CO ₂		H ₂ O	
	мкг/мг	T _{нач} , °C	мкг/мг	T _{нач} , °C	мкг/мг	T _{нач} , °C
ПКА—пек № 38	4,16	350	14,0	325	5,68	375
ПКА—пек № 45	3,1	380	5,73	360	1,2	370

Путем дробного растворения выделили три фракции пека (γ , β и α). После растворения в гексане отделилась γ -фракция. Остаток после растворения в гексане составляли ($\alpha + \beta$)-фракции. После растворения в толуоле отделилась α -фракция от β -фракции. Тщательно высушенные α - и β -фракции добавляли в ПКА в качестве модификаторов и на основе этих смесей формовали волокна. О термостойкости исследуемых образцов, модифицированных отдельными фракциями пека, судили по выделению мономера (ϵ -капролактама) при термораспаде ПКА волокон, используя СПГХ [3].

На рисунке приведены температурные зависимости выхода ϵ -капролактама при ступенчатом пиролизе в интервале температур от 300 до 550 °C. Эти данные указывают на то, что β -фракция несколько снижает выход ϵ -капролактама при пиролизе, что в какой-то мере подтверждает положение о доминирующей роли β -фракции в пеке, как при оценке свойств пека в целом, так и при оценке полимерных смесей и волокон, его содержащих.



Температурная зависимость выхода ϵ -капролактама: 1 — ПКА—пек № 35 (20% мас.), 2 — ПКА— α -фракция (5% мас.), 3 — ПКА— β -фракция (15% мас.).

Сопоставляя полученные данные, можно полагать, что пеки, входящие в состав волокна из смеси ПКА—пек и содержащие большое количество β -фракции, улучшают их термические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Привалов В. Е., Степаненко М. А. Каменноугольный пек. М., 1981.
2. Фиалков А. С. Углеродистые материалы. М., 1979, 58.
3. Когерман А. Пиролизная газовая хроматография в исследовании термических свойств полимеров // Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 4, 235—243.

Киевский филиал ВНИИВ

Поступила в редакцию
29/V 1989

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Л. КУТИНА, А. ДОРОЖКИН, Хилжа ТААЛ, Аили КОГЕРМАН, Олга ОНДА,
Т. БЕЛИТСЕНКО, Г. БЕРГ, В. СТОМПЕЛ, О. КИРРЕТ

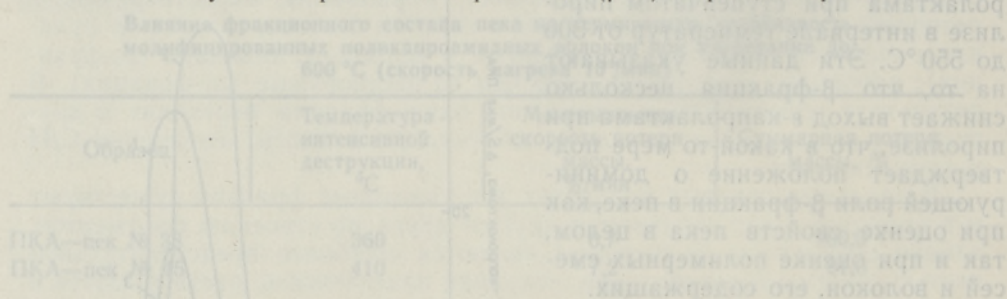
PIGIDE FRAKTSIOONKOSSEISU MÖJU POLÜKAPROAMIIDI TERMILISTELE OMADUSTELE

Töös on esitatud naftapigide ja nende koostisosade — malteenide (γ fr), asfalteenide (β fr), karbeeni (α_2 fr) ja karboidide (α_1 fr) fraktsioonide mõju modifitseeritud polükaproamiidide termilistele omadustele. Naftapigide sisaldus modifitseeritud polükaproamiidis oli 30%. Modifitseeritud kiudude termilisi omadusi on uuritud termogravimeetrilise analüüsi ja astmelise pürolüüsigaasikromatograafia meetodi abil ning näidatud, et polükaproamiidi modifitseerimine naftapigidega suurendab polükaproamiidi termostabiilsust. Seda tagab peamiselt asfalteenide (β fr) sisaldus naftapigides.

L. KUTYINA, A. DOROZHKN, Хилжа ТААЛ, Аили КОГЕРМАН, Олга ОНДА,
Т. БЕЛИТЧЕНКО, Г. БЕРГ, В. ШТОМПЕЛ, О. КИРРЕТ

EFFECT OF THE PITCH FRACTIONAL COMPOSITION ON THE THERMAL PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE

In the present work the effect of petroleum pitch and its components — malthenes (γ fr), asphaltenes (β fr), carbenes (α_2 fr) and carboids (α_1 fr) on the thermal properties of modified polycaproadmides was investigated. The petroleum pitch content of modified polycaproadmide was 30%. Thermal properties of modified fibres were studied using thermogravimetric and pyrolysis gas chromatographic methods of analysis. It is shown that the petroleum pitch modification of polycaproadmide enhances its thermal stability, accounted mainly for the presence of asphaltthenes (β fr) in petroleum pitch.



ПКА модифицированные составом № 43, отличаются большей термоустойчивостью, чем сравнительно с исходными образцами при нагревании до 500°C и скорости потери массы. Это, по-видимому, обусловлено тем, что модификатор № 43 характеризуется повышенным содержанием асфальтенов (β -фракция), которая в свою очередь оказывает стабилизирующее влияние на структуру полимера. Результаты исследования по определению температуры интенсивной деградации (ТИД) модифицированных образцов (ПКА-мод № 1 и № 2) приведены на рис. 1. Видно, что ТИД модифицированных образцов (ПКА-мод № 1 и № 2) значительно выше, чем у исходного образца (ПКА-мод № 0). Это свидетельствует о том, что модификатор № 43 оказывает стабилизирующее влияние на структуру полимера. Результаты исследования по определению температуры интенсивной деградации (ТИД) модифицированных образцов (ПКА-мод № 1 и № 2) приведены на рис. 1. Видно, что ТИД модифицированных образцов (ПКА-мод № 1 и № 2) значительно выше, чем у исходного образца (ПКА-мод № 0). Это свидетельствует о том, что модификатор № 43 оказывает стабилизирующее влияние на структуру полимера.