

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НАИРИТА ПНК С РАЗЛИЧНЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И. М. ПИРОЕВА и Ю. К. КАБАЛЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 31 X 1975

Изучено поведение наирита ПНК без стабилизатора и со стабилизаторами в интервале температур 24—460° в атмосфере воздуха. Показано, что температура начала разложения и продолжительность индукционного периода до начала выделения хлористого водорода зависят от типа стабилизатора и его количества. Их можно расположить в следующем порядке: неозон «Д», продукт НГ 2246, П-23, нанокс WSP. Вычислены кинетические параметры реакции.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Термическая стабильность полимеров является одним из основных свойств, играющих определенную роль при их переработке. Поэтому изучение деструкции полимеров может дать ценные сведения, позволяющие целенаправленно подходить к получению более стабильных полимеров. Поскольку реакции термической деструкции сопровождаются значительными тепловыми эффектами, для их изучения может быть использован метод ДТА [1].

Сочетание термогравиметрии (ДТГ) с дифференциальным термическим анализом (ДТА) позволяет более детально изучить процессы, происходящие при термическом разложении полимеров, сопровождающиеся выделением (образование химических связей) и поглощением тепла (выделение газообразных продуктов).

В данной работе изучалось влияние различных стабилизаторов на термостабильность нового хлоропренового каучука — наирита ПНК.

Термический анализ наирита ПНК проводили на дериватографе фирмы МОМ. Скорость нагрева 5°/мин. При проведении опыта производилась одновременная запись температуры печи (Т), кривой ДТА и дифференциальной кривой изменения веса (ДТГ).

Сняты термограммы наирита ПНК без стабилизатора (б/с) и со стабилизаторами: неозон «Д», продукт НГ 2246, нанокс WSP, П-23, добавляемыми на вальцах в количестве 1,2,3%.

* ПНК — хлоропреновый каучук общего назначения с низкой кристалличностью.

Имеются также две точки перегиба при 165 и 270°. Начиная с 270° кривые ДТА и ДТГ одновременно показывают изменения в реакции. Здесь имеем экзотермический максимум при $360 \pm 5^\circ\text{C}$, что свидетельствует о процессе сшивания вследствие рекомбинации свободных радикалов [3].

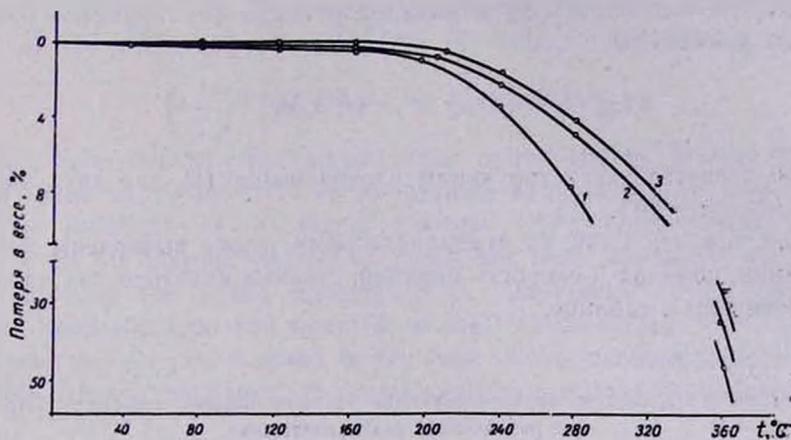
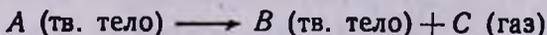


Рис. 2. Зависимость изменения веса от температуры: 1—наирит ПНК б/с., 2—ПНК со стабилизатором неозон «Д», 3—ПНК со стабилизатором нанокс WSP.

Наблюдая за ходом кривой ТГ, можно сказать, что изменение веса образца начинается после 60° , что соответствует изменению хода ДТА. Причем в начале скорость потери веса мала, имеется индукционный период до начала выделения хлористого водорода (рис. 2). С началом экзотермического пика (кр. ДТА) при 195° скорость потери веса (ТГ) резко увеличивается и при 365° потеря соответствует 40% от начального веса. Начиная с 380° скорость потери веса заметно уменьшается.

Аналогично можно объяснить остальные термограммы, полученные на основании испытаний наирита ПНК со стабилизаторами, из которых видно, что добавки стабилизаторов заметно изменяют термостабильность наирита. Здесь процесс проявляется значительно позже. Следовательно, добавление стабилизатора повышает устойчивость наирита к разрушающему воздействию температур. Лучший результат наблюдается при введении неозона «Д», причем при использовании 2% добавки. Но стабилизатор подвержен действию высоких температур, поэтому с увеличением температуры все большее его количество теряет свое стабилизирующее действие и облегчается процесс разрушения и структурирования полимера.

Реакции разложения можно представить в виде схемы



При этом для скорости реакции разложения справедливо следующее выражение:

$$R_t = -\frac{dw}{dt} = (A_i R_n) e^{-E/RT} W^n \quad (I)$$

где W — вес образца, расходуемого в реакции, R_n — скорость нагрева.

Энергия активации (E) и порядок реакция (n) пиролиза рассчитаны по уравнению

$$\Delta \log R_t = n \Delta \log W - (E/2,3R) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (II)$$

которое является результирующим из уравнения (I) для двух различных температур [4].

Для наирита ПНК со стабилизаторами также вычислены энергия активации, порядок и скорость реакции. Данные кинетических параметров приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры, характеризующие реакцию пиролиза наирита ПНК б/с и с различными стабилизаторами

Наирит ПНК	Температура фазового преобразования, °С	Энергия активации, ккал/моль	Порядок реакции, n	Температура начала разложения, °С
б/с	45	28,8	1	65
«Неозон» Д, 2%	45	29,8	1	140
Продукт НГ 2246, 2%	45	29,6	1	130
П-23, 2%	45	28,5	1	115
«Нанокс WSP, 2%	45	28,4	1	120

Из полученных данных видно, что порядок реакции разложения близок к единице, а энергия активации ~ 30 ккал/моль. Полученные результаты иллюстрируют преимущество метода Фримена и Кэрола, заключающееся в том, что для непрерывного изучения кинетики в широком температурном интервале требуется сравнительно немного данных.

ՏԱՐԲԵՐ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐՈՎ ՆԱԻՐԻՏ ՓՈՒԿ-Ի
ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
DTA ՄԵԹՈՂՈՎ

Ի. Մ. ՊԻՐՈՎԱ Ե ՅԱ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրորոպրենային նաիրիտ կառուցիկի ՓՈՒԿ-ի վարքը օդի մթնոլորտում մինչև 450°-ի տաքացնելիս: Ցույց է տրված նեոզոն «D», П-23, նանոքս WSP, НГ-2246 կայունատարների ազդեցությունը նաիր-

րիտի ջերմակայունության վրա: Պարզված է, որ պոլիմերի սկզբնական քայ-
քայումը կախված է կայունատարի տեսակից և քանակից: Ավելի լավ ար-
դյունք ստացվում է նեոզոն «D» կայունատարի առկայությամբ: Հաշված են
քայքայման ռեակցիաների կինետիկական պարամետրերը:

INVESTIGATION ON THE THERMOSTABILITY OF NAIRIT PNK WITH VARIOUS STABILIZERS BY THE DTA METHOD

I. M. PIROEVA and Yu. K. KABALIAN

The behaviour of chloroprene rubber nairit PNK by heating it over a wide range up to 540°C in an atmosphere of air has been studied.

The influence of stabilizers neozone „D“, P-23, nanox WSP, NG 2246 on the thermal stability of nairit has been shown. It has been established that the initial decomposition temperature of the polymer depends upon the type and quantity of the stabilizer used.

Better results are obtained in the case of the stabilizer neozon „D“.

The kinetic parameters of decomposition reactions have been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Ки, Изд. «Мир», М., 1966.
2. Р. В. Багдасарян, К. А. Асланян, Арм. хим. ж., 23, 848 (1970).
3. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 241.
4. Л. Райх, Д. Леви, Новое в методах исследования полимеров, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 151.