

2. Буря А.И., Фомичев И.А., Самарин И.А. Переработка и исследование свойств фенилона, армированного полиимидными волокнами // Вопросы химии и химической технологии (1978), Вып.52, 101-104
3. Zsako J. Kinetic analysis of thermogravimetric data. XIV. Three integral method and their computer programs // J. Therm. Anal., V. 19, (1980), 333-345
4. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. Москва: Химия (1968)

There have been investigated the processes of thermal decomposition of polymer composition materials based on complex aromatic polyester polyarylate, filled with carbon and organic fibres. In order to define optimal kinetic parameters of thermal destruction of polymer composites, the possibility of applying mathematical models of different mechanism of heterodeneous processes has been studied.

УДК 541.64:536.4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ НИТЕЙ

Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, А. И. ЕКИМОВ²

¹ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

² Гродненское ПО «Химволокно», ул. Славинского 4, 230026 г. Гродно, Беларусь.

Введение. Производство полиамидных волокон является многотоннажной, непрерывно развивающейся отраслью промышленности химических волокон. Уникальность и одновременно универсальность свойств полиамидных волокон обеспечили глубокое проникновение их во многие отрасли хозяйства. Однако они быстро стареют в воздушной среде при повышенных температурах. Поэтому проблема стабилизации ПКА нитей против термо- и фотоокислительной деструкции является весьма актуальной. В литературе встречаются сведения об успешном использовании в качестве термостабилизаторов ПКА химических соединений разных классов. В последние годы много внимания уделяется проблеме термостабилизации ПКА металлсодержащими стабилизаторами: органическими и неорганическими соединениями, в составе которых присутствуют ионы металлов переменной валентности (марганца, хрома, кобальта, меди и др.), а также их комплексы с органическими лигандами. Среди металлсодержащих стабилизаторов наибольшее распространение получили соединения меди [1].

Цель работы. Целью проведённого исследования явился сравнительный анализ эффективности медьсодержащих термостабилизаторов ПКА ГПО «Химволокно» и фирмы «Циммер» с широко применяемым в производстве полиамидных волокон термостабилизатором аминного типа Н-3.

Объекты и методы испытаний. Объектами исследования служили термовытянутые ПКА нити производства ГПО «Химволокно». Число филаментов — 280, текс — 180. Нити термостабилизированы Н-3, стабилизатором фирмы «Циммер» на основе йодида меди и 2-меркаптобензимидазола и медьсодержащим термостабилизатором, разработанным ГПО «Химволокно». Термостабилизаторы вводились либо в капролактамы (образцы №1 и №3 в табл. 1) либо опудриванием гранул ПКА перед стадией формования нитей (образцы №2 и №4 в табл. 1). Относительная вязкость 1%-ных растворов ПКА в конц. H_2SO_4 изменялась от 3,0 до 3,45. Температуры и интервалы плавления определяли по кривым ДТА дериватограмм, а эффективную энергию активации термоокислительной деструкции расплавов ПКА E_d по кривым ТГ. Расчёт E_d с точностью ± 1 кДж/моль производили методом Бройдо [2].

Дериватограммы снимались на приборе Венгерской фирмы МОМ системы Э. Паулик, Ф. Паулик, Л. Эрдел типа ОД-103 в воздушной среде. Навески образцов нитей 100 мг, чувствительность весов 100 мг, чувствительность по ДТА $1/5$, по ДТГ — $1/10$. Механические свойства нитей (прочность на разрыв σ и относительное удлинение при разрыве ϵ) оценивали на приборе УМИВ-3 в воздушной среде. Зажимная длина образцов 25 мм, скорость растяжения 5 мм/мин. Каждое значение σ и ϵ — среднее из измерений 10 образцов, относительная ошибка в определении σ и ϵ не превышает 3% с достоверностью 95%.

Величину энергии активации механодеструкции ПКА нитей U_0 и структурно-чувствительный коэффициент γ определяли из температурной зависимости прочности в расчёте на сечение в момент разрыва (рисунок). Методика расчёта параметра U_0 с погрешностью не превышающей ± 2 кДж/моль описана в [3]. Динамический изометрический нагрев ДИН осуществляли на приборе УМИВ-3 со скоростью подъёма температуры 5 град/мин.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Температура плавления всех нитей проявляется на кривых ДТА в виде единичных, практически симметричных пиков, что указывает на существование кристаллической фазы в одной кристаллической модификации ПКА. α -Форма кристаллов ПКА имеет моноклинную ячейку с плоской растянутой конформацией цепи [4]. Температура плавления в зависимости от использованного стабилизатора изменяется на 7° при незначительной вариации интервала плавления (табл. 1).

Это указывает на то, что распределение по размерам кристаллов примерно одинаково, а более крупные кристаллы образуются при формировании нитей из расплавов ПКА, полученных опудриванием гранул полимера стабилизаторами ГПО «Химволокно» и фирмы «Циммер».

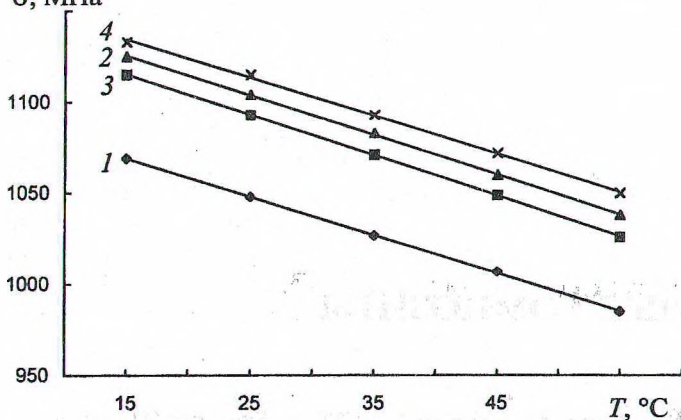
Таблица 1. Условия получения поликапроамидных нитей, их температурные и энергетические характеристики

№ образца	Вязкость полимера	Стабилизатор	Способ его введения	$T_{пл}$, °С	Интервал плавления, °С	E_{Δ} , кДж/моль
1	3,20	Н-3	В капролактам	215	18 (197—215)	157
2	3,45	ГПО «Химволокно»	Опудриванием гранул	219	19 (200—219)	158
3	3,00	ГПО «Химволокно»	В капролактам	212	18 (194—212)	160
4	3,45	Фирмы «Циммер»	Опудриванием гранул	219	17 (202—219)	156

По устойчивости расплавов ПКА к термоокислительной деструкции, оцениваемой по значению E_{Δ} , нити располагаются в ряд: №3>№2>№1>№4, т.е. стабилизатор ГПО «Химволокно» лучше других работает при повышенных температурах расплава и наиболее эффективно защищает полимер от деструкции в процессе переработки.

По разрушающему напряжению, прочности на разрыв и относительному удлинению при разрыве нитей (рисунок, табл. 2) стабилизатор ГПО «Химволокно» превосходит Н-3 и незначительно уступает стабилизатору «Циммер».

σ , МПа



Температурная зависимость разрушающего напряжения ПКА нитей (нумерация линий в соответствии с табл. 1)

Таблица 2. Механические свойства и параметры механодеструкции поликапроамидных нитей

№ образца	σ , МПа	ϵ , %	$\sigma (1+\epsilon/100)$, МПа	$U_0 - E_{\Delta}$		γ , кДж/моль-МПа	ДИН при 165°C, Гс
				U_0 , кДж/моль	E_{Δ} , кДж/моль		
1	902	18,2	1066	187	30	0,113	430
2	935	19,8	1120	192	34	0,112	460
3	931	19,3	1111	189	29	0,110	430
4	950	19,1	1131	195	39	0,113	500

По энергии активации термоокислительной деструкции ПКА в области температур 15-60°C он также находится посреди Н-3 и «Циммер». Структурно-чувствительный коэффициент γ в уравнении Журкова, характеризующий плотность упаковки макромолекул в аморфной фазе нитей хотя и различается незначительно (наклон линий на рисунке практически одинаков), но всё же указывает на то, что стабилизатор ГПО «Химволокно» меньше разрушает структуру аморфных областей нитей.

Величина $(U_0 - E_{\Delta})$, являющаяся эквивалентом энергии межмолекулярных взаимодействий в аморфных областях нитей [5], также указывает на это. Наибольшие значения $(U_0 - E_{\Delta})$ характерны для нитей №4 и №2, полученных из гранул ПКА, опудренных стабилизаторами «Циммер» и ГПО «Химволокно». На более высокую энергию межмолекулярных взаимодействий в аморфных областях нитей №4 и №2 указывают также данные динамического изометрического нагрева. По мере нагревания нитей в них, из-за стремления макромолекул ПКА принять термодинамически выгодные свернутые конформации, возникают внутренние напряжения. Максимальные их значения реализуются при 165°C. Они коррелируют со значениями $(U_0 - E_{\Delta})$.

Выводы. Сравнительный анализ свойств термостабилизированных ПКА нитей показал, что стабилизатор ГПО «Химволокно» по своей эффективности несколько превосходит Н-3 и находится на одном уровне с «Циммер». Он дешевле импортного вдвое, не содержит высокотоксичных компонентов и не окрашивает нить в желтый цвет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернухина А.И., Габриелян Г.А. Термостабилизация алифатических полиамидов и волокон на их основе (обзор) // Химические волокна (1993), №6, 30—34
2. Broido A., Semple A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis // J. Polym. Sci., PtA-2, 7 (1969), №10, 1761—1773
3. Прокопчук Н.Р. О температурной зависимости энергии активации механического разрушения полимерных материалов // Проблемы прочности (1984), №10, 46—50
4. Кудрявцев Г.И., Носов М.П., Волохина А.В. Полиамидные волокна. Москва: Химия (1976)
5. Прокопчук Н.Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и плёнок от их химического строения и состава: Автореферат докт. дис. Киев (1989). 34 с.

Industrial polycapraamide filaments containing three stabilisers (H-3, copper-containing stabiliser developed by Grodno Industrial Association "Khimvolokno", and stabiliser developed by "Zimmer") are investigated. It has been shown that in terms of efficiency of subduing the process of thermooxidative destruction of PCA in filaments as well as in their melts the stabiliser developed by "Khimvolokno" is somewhat superior to H-3 and equals the level of the stabiliser developed by "Zimmer". Besides, it is cheaper, contains no highly toxic components and does not give yellow color to the filaments.

УДК 691.5: 666.189: 006.354

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

П. В. КРИВЕНКО, Н. А. МОХОРТ

НИИ вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского, Воздухофлотский пр. 31, 252037 г. Киев, п/я.131, Украина.

Введение. Современное развитие химической промышленности, и в частности промышленности основного органического синтеза, решает огромное количество проблем, стоящих перед человеком, в особенности в области создания новых композиционных материалов, но в то же время ставит под угрозу его здоровье и даже жизнь.

Целью настоящего исследования была разработка экологически чистых технологий получения негорючих неорганических волокнистых композиционных материалов, предназначенных для замены токсичных, горючих и подверженных старению органических пластиков.

В настоящее время одними из наиболее острых проблем при производстве и эксплуатации конструкционных волокнистых материалов являются их токсичность, температуро- и жаростойкость. Частично эти проблемы решаются с помощью асбестоцементных изделий, но последние не решают задачи нетоксичности материала при производстве и, особенно, прочности изделий. При работе с асбестом требуется применение специальных мер безопасности, так как он вызывает у людей, работающих с ним, различные легочные заболевания (асбестоз