

ДЛИТЕЛЬНОЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ФЕНОЛТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аншин В.С.*, Дьяконов В.А., Зелененко Г.О., Назаров Е.С.

АО «Композит»

*thiazole@bk.ru

Аннотация. Проведено исследование длительного термоокислительного старения фенолтриазиновых полимеров в атмосфере воздуха в изотермических условиях в широком температурном диапазоне. Также исследованы порошкообразные образцы полимера методом ТГА. Оценена энергия активации реакции деструкции. Расчетным путем построены зависимости «степень конверсии – время» в изотермических условиях. Показано несовпадение расчетных и экспериментальных кривых, что было объяснено масштабным эффектом.

Ключевые слова: цианатэфирные связующие, термоокислительная деструкция, длительное термическое старение, энергия активации

LONG-TERM THERMO-OXIDATIVE AGING OF PHENOLIC TRIAZINE POLYMERS

Anshin V.S., Dyakonov V.A., Zelenenko G.O., Nazarov E.S.

JSC «Kompozit»

Abstract. Long-term thermo-oxidative aging of phenolic triazine polymers in the air in isothermal conditions at wide temperature range was researched. Also powder samples of the polymers were researched by TGA-method. Activation energy of the destruction reaction was evaluated. The dependences «conversion – time» in isothermal conditions were built by calculation. The discrepancy between the calculated and experimental curves is shown which is explained by scale effect.

Keywords: cyanate ester resin, thermo-oxidative destruction, long-term thermo-oxidative aging, activation energy

Введение

На основе фенолтриазиновых связующих (подкласс цианатэфирных связующих) возможно получение полимеров с высокими температурами эксплуатации. Соответствующие температуры стеклования и термостабильности полимеров оказываются выше 400 °С [1]. Однако при высоких температурах, в условиях окислительной атмосферы воздуха в полимерах активизируются реакции, приводящие к постепенному старению и ухудшению свойств материала на его основе. Известны исследования [2] длительного термоокислительного старения полимеров и композиционных материалов на основе эпоксидных связующих. Показано, что при длительной экспозиции (10000–25000 часов) термоокислительное старение проявляется уже при температурах порядка 120 °С и значительно ускоряется при повышении температуры. Широкие исследования долговременного термоокислительного старения проводились для полиимидных полимеров и композиционных материалов на их основе [2]. Полиимидные связующие характеризуются более высокой стойкостью к старению – композиционные материалы на их основе устойчивы в течение 25000–50000 часов при температуре 232 °С.

Исследования термоокислительного старения цианатэфирных связующих и композитов на их основе проводились менее интенсивно – публикаций не много и все касаются мономеров на основе различных бисфенолов. В работах описано термоокислительное старение образцов фенолтриазинового гомополимера при определенной температуре [3], предложен механизм термоокислительного старения фенолтриазиновых полимеров, который полностью идентичен механизму для фенолформальдегидных полимеров [5] и связан с окислением метильных мостиков. Однако при температурах выше 300 °С, в полициануратах могут проходить специфические реакции, связанные с распадом триазиновых фрагментов, которые ускоряются в присутствии кислорода [6]. Опубликованные данные по исследованию и моделированию термической стабильности фенолтриазиновых полимеров в инертной атмосфере не позволяют оценить термоокислительное старение фенолтриазиновых полимеров.

Цель настоящей – исследование процесса термоокислительного старения образцов фенолтриазиновых полимеров в широком диапазоне температур, а также сравнение кинетики старения с расчетными данными, полученными на основании термогравиметрического анализа (ТГА).

Объекты и методы исследования

Объектом исследования были образцы из гомополимера на основе фенолтриазинового связующего производства ФГУП «ГосНИИОХТ» (аналог Primaset PT-30). Для проведения длительного термоокислительного старения изготавливали образцы полимера размерами 30×30 мм и толщиной 2 мм (макроскопические образцы). Отверждение связующего проводили в силиконовых формах при 150 °С в течение 1 ч, 200 °С в течение 2 ч. Доотверждение – при 300 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха. Катализаторы отверждения не использовали. Для проведения исследования методом ТГА из макроскопических образцов механической обработкой получали порошок полимера.

Долговременное старение макроскопических образцов проводили в печи при постоянной температуре в атмосфере воздуха с давлением около 740 мм рт.ст., относительной влажностью около 50 % и без принудительной конвекции. Старение проводили при температурах 220, 250, 280, 310, 340, 370, 400 °С. В ходе эксперимента проводили съем образцов при различных временах выдержки (экспозиции). Измеряли массу образца до и после старения. Полученные значения использовали для расчета степени конверсии (глубины деструкции) реакций старения для соответствующей экспозиции. Степень конверсии определялась как отношение изменения массы для соответствующей экспозиции к начальной массе образца. При этом значение конверсии 1 означает нулевую массу образца, так как образцы полимеров на воздухе разлагаются нацело.

ТГА порошкообразных образцов проводили на универсальном дериватографе в атмосфере воздуха при различных скоростях нагрева. На основе проведенных измерений, по усовершенствованному интегральному изоконверсионному методу [8, 9], определили значения энергии активации реакции термоокислительной деструкции в зависимости от степени конверсии. На основании полученных данных безмодельным методом были построены расчетные зависимости степени конверсии от времени в изотермических условиях.

Результаты и обсуждение

На *рис. 1* представлены результаты исследования длительного старения макроскопических образцов полимеров в изотермических условиях, а именно зависимости степени конверсии от длительности экспозиции образцов при различных температурах. Пунктирной линией выделена граница, на которой степень конверсии составляет 5 %. Этой границе соответствует примерная область, в которой композиционные материалы на основе термореактивных полимеров сохраняют свои механические свойства.

Характер хода кривых меняется с увеличением температуры. При низких температурах (кривые 1–3) зависимости носят линейный характер, показывая невысокие скорости старения. При высоких температурах (кривые 6–7) можно видеть значительные скорости старения полимера, что выражается очень быстрой потерей массы. В промежуточной температурной области (кривая 4–5) наблюдаем сложную кривую, в которой, по всей видимости, протекает несколько процессов с соизмеримыми скоростями.

Старение образцов сопровождается растрескиванием их внешней поверхности. Изначально поверхность образцов имела глянцевую гладкую поверхность. Однако при достижении степени конверсии порядка 3–6 % на поверхности образцов начинали образовываться трещины. Схематическое изображе-

ние этих трещин приведено на *рис. 2*. При старении в результате реакций термоокислительной деструкции выделяются летучие соединения, которые покидают образец, что приводит к проявлению усадочных напряжений в поверхностном слое и способствует растрескиванию образца. Такое растрескивание определенно играет роль в старении полимера, по меньшей мере увеличивая площадь контакта полимера с атмосферой.

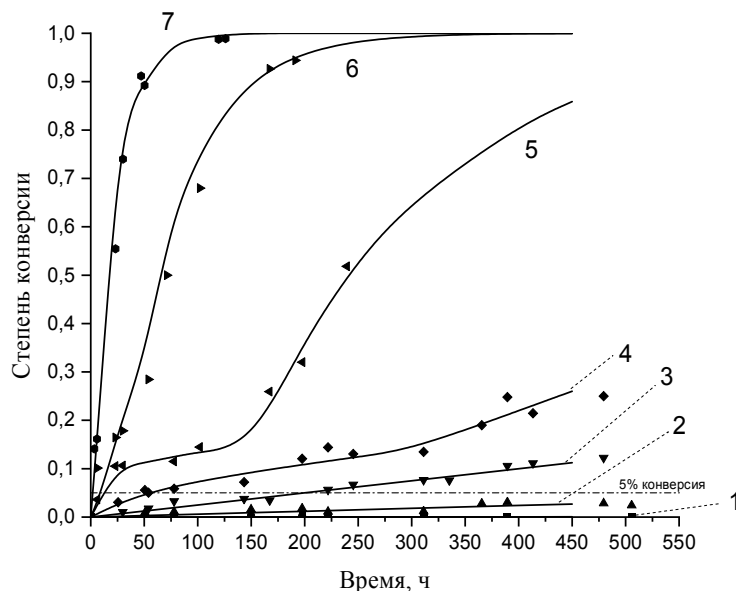


Рис. 1. Зависимость степени конверсии от экспозиции макроскопических образцов фенолтриазинового полимера при постоянной температуре. Точками показаны экспериментальные значения, сплошными линиями – сглаживающие кривые. Температура эксперимента: 1 – 220 °C, 2 – 250 °C, 3 – 280 °C, 4 – 310 °C, 5 – 340 °C, 6 – 370 °C, 7 – 400 °C

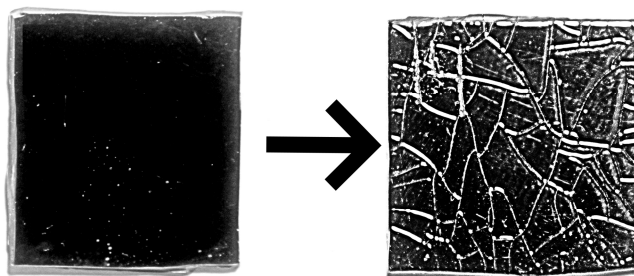


Рис. 2. Внешний вид исходного образца (слева) и после старения в течение 480 часов при 250 °C (справа). Отчетливо видны трещины, образовавшиеся на поверхности образца

На *рис. 3* представлена зависимость времени достижения 5 %-ной степени конверсии от температуры испытаний. Значения для температур 220 и 250 °C выходили за временные пределы эксперимента, поэтому соответствующие значения получены линейной экстраполяцией экспериментальных данных. На рисунке соответствующие точки обозначены другими маркерами. Время достижения 5 %-ной степени превращения при 280 °C составляет 194 часа, в то время как при 310 °C – уже 53 часа. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакции термоокислительного старения значительно ускоряются при повышении температуры. Это может служить значительным препятствием для получения композиционных материалов длительно эксплуатирующихся при высоких температурах. Уже при температуре 250 °C время достижения 5 %-ой конверсии составляет менее 1000 часов (42 суток).

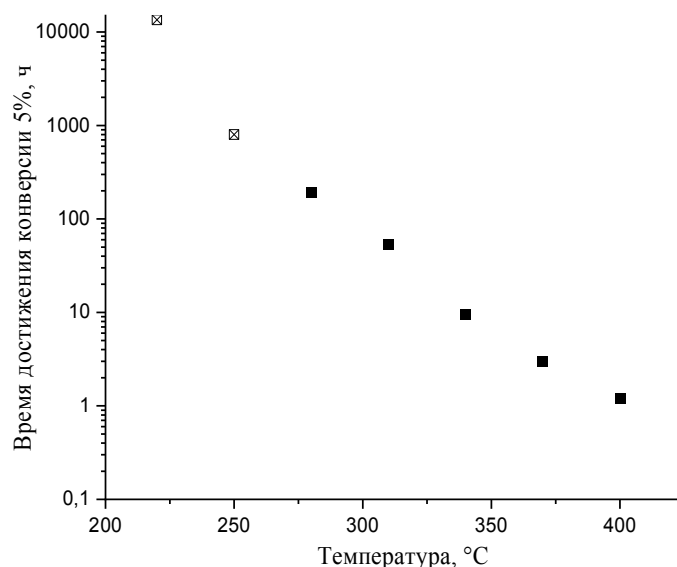


Рис. 3. Зависимость времени достижения конверсии 5 % от температуры испытания. Значения для температур 220 и 250 °C получены линейной экстраполяцией экспериментальных данных

Исследование порошкообразных образцов полимера методом ТГА позволило оценить энергию активации реакции термоокислительной деструкции. На рис. 4 представлена зависимость энергии активации от степени конверсии. Термоокислительная деструкция полимеров всегда представляет собой сложный процесс, состоящий из множества стадий и продуктов реакции, поэтому представленная энергия активации является эффективным показателем, усредненным по множеству элементарных процессов, происходящих в системе. Нетривиальная зависимость энергии активации от степени конверсии иллюстрирует сложность происходящих при деструкции процессов.

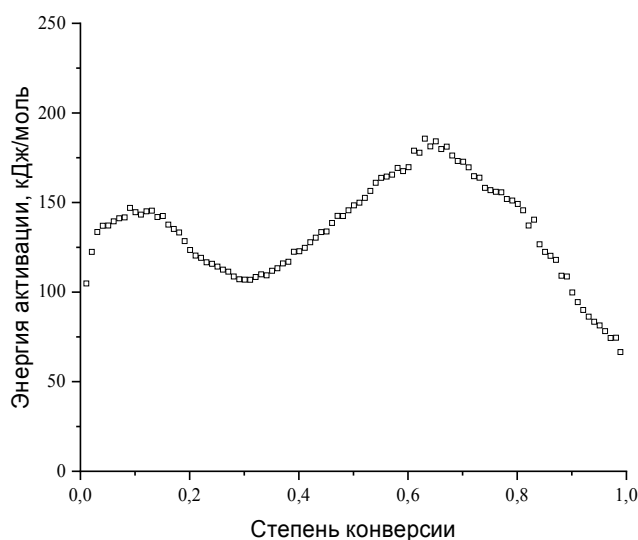


Рис. 4. Зависимость энергии активации реакции термоокислительной деструкции от степени конверсии, полученной по результатам ТГА

На основании определенной энергии активации были построены расчетные зависимости степени конверсии от времени в изотермических условиях. Расчетные зависимости сравнили с данными, полученными при длительном старении макроскопических образцов. Результаты представлены на рис. 5.

Как видно из представленных результатов, во всех случаях расчетные зависимости располагаются выше экспериментально обнаруженных. Это означает, что скорость реакции старения на макроскопических образцах ниже, причем существенно, чем расчетная скорость, полученная на основании результатов ТГА порошкообразных образцов.

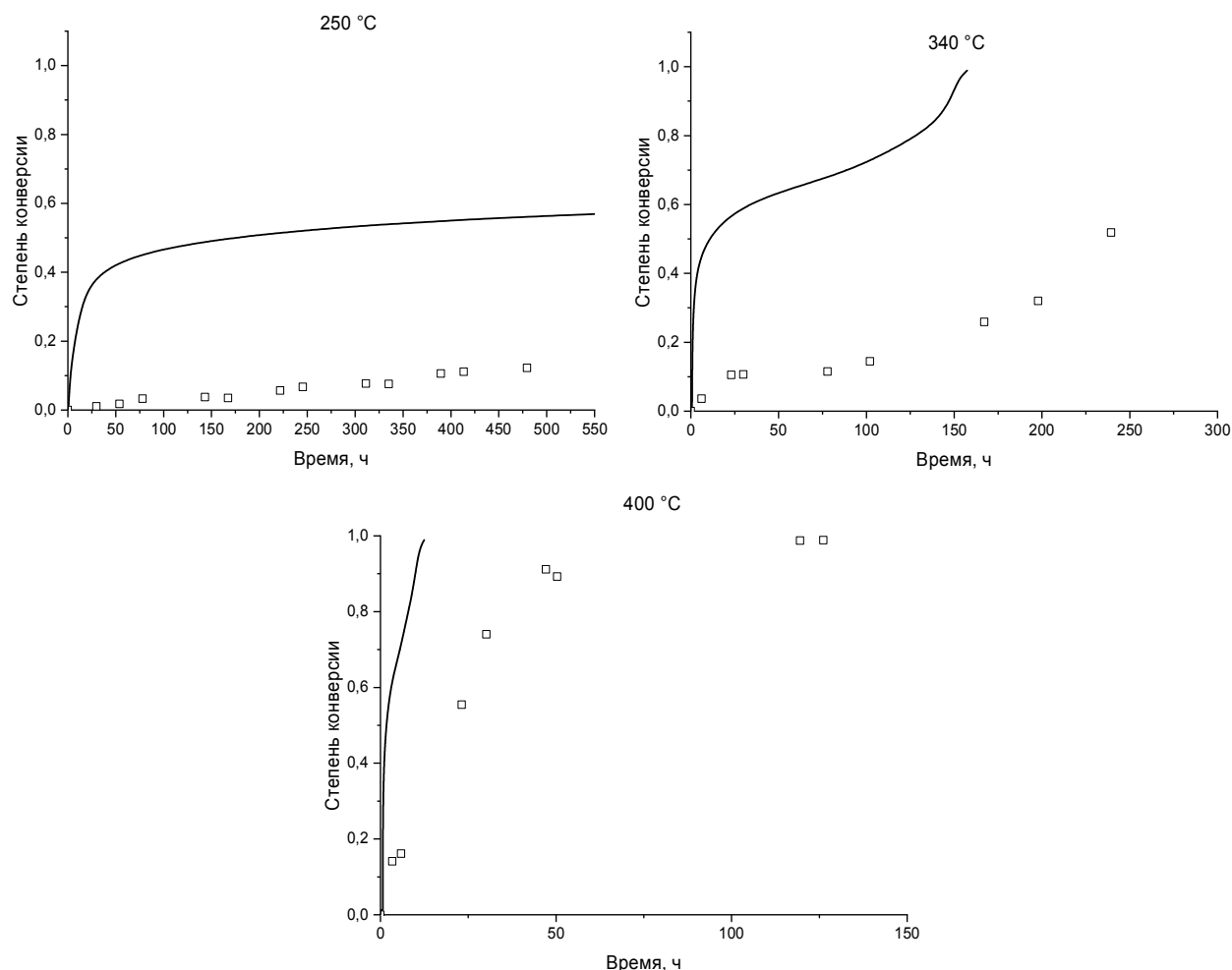


Рис. 5. Зависимости степени конверсии от времени при различных температурах. Сплошной линией показаны расчетные данные, точками – экспериментально полученные результаты на макроскопических образцах

Расхождение в прогнозных и экспериментальных данных можно объяснить с позиции масштабного фактора. Многие химические реакции, связанные с процессом термоокислительного старения, являются гетерогенными. Кислород воздуха будет взаимодействовать с полимером на границе раздела фаз. Чем больше площадь этой границы, тем быстрее будет осуществляться взаимодействие. Порошкообразные образцы имеют заведомо большую удельную поверхность, чем макроскопический образец: удельная поверхность порошка оценивается примерно в $10 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для макроскопического образца она составляла $10^{-3} \text{ м}^2/\text{г}$. Поэтому данные ТГА, полученные на порошкообразных образцах, будут показывать более высокие скорости деструкции.

Таким образом, использование метода ТГА для прогнозирования кинетики длительного термоокислительного старения макроскопических образцов полимеров некорректно. Применение широко используемых изоконверсионных методов для оценки кинетических параметров химических реакций также оказывается некорректным, поскольку они никак не учитывают гетерогенный характер протекающих при старении процессов.

Выводы

1. Проведено исследование процесса длительного термоокислительного старения макроскопических образцов фенолтриазинового полимера в изотермическом режиме в широком температурном интервале.
2. Установлена сильная зависимость времени достижения 5 %-ной конверсии полимера от температуры при котором происходило старение. Уже при температуре 250 °C соответствующее время оказалось менее 1000 часов.

3. Исследованы порошкообразные образцы методом ТГА в атмосфере воздуха. На основании полученных результатов построены зависимости энергии активации термоокислительной деструкции от степени конверсии и расчетные зависимости «степень конверсии – время» в изотермических условиях.

4. Доказано, что расчетные зависимости «степень конверсии – время» показывают значительно большие скорости прохождения реакций термоокислительного старения, чем экспериментально полученные при длительном старении макроскопических образцов. Подобное расхождение объяснено масштабным фактором.

Библиография

1. Anshin V.S. Cyanate Ester Monomers and Oligomers. Overview of the Modern Research State and Perspectives // Polymer Science. Series B. 2022. V. 64, N 3. P. 241–270.
2. Tsotsis T.K. Thermo-oxidative aging of composite materials // Ageing of composite. Cambridge, 2008. P. 130–159.
3. Tsiamis A., Iredale R.J., Backhouse R., Hallett S.R., Hamerton I. Liquid processible, thermally stable, hydrophobic phenolic-triazine resin for advanced composite applications // ACS Applied Polymer Materials. 2019. V. 1, N 6. P. 1458–1487.
4. Reghunadhan Nair C.P. Advances in addition-cure phenolic resins // Progress in Polymer Science. 2004. V. 29, N 5. P. 401–498.
5. Conley R.T. Oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensation initial degradation reactions // Journal of Applied Polymer Science. 1965. V. 9, N 3. P. 1117–1126.
6. Коршак В.В., Павлова С.С. А., Грибкова П.Н., Циргиладзе М.В., Панкратов В.А., Виноградова С.В. О механизме термической и термоокислительной деструкции полимеров, содержащих сим-триазиновые циклы // Высокомолекулярные соединения А, 1980. Т. 22, № 8. С. 1714–1722.
7. Jankovic B. Thermal degradation process of the cured phenolic triazine thermoset resin (Primaset PT-30). Part I. Systematic non-isothermal kinetic analysis // Thermochimica Acta. 2011. V. 519, N 1-2. P. 114–124.
8. Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // Journal of computational chemistry. 1997. V. 18, N 3. P. 393–402.
9. Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in activation energy // Journal of computational chemistry. 2001. V. 22, N 2. P. 178–183.