РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Корнева О.В.

Бийский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (БТИ АлтГТУ)
г. Бийск

Физические и механические свойства полимеров напрямую зависят от температуры. Чтобы успешно использовать высокополимерные материалы, необходимо исследовать их свойства и их изменение в зависимости от температуры.

Ранее на кафедре ХТ ВМС Бийского технологического института был синтезирован ряд полимеров относящихся к классам полиэфиров и полиметилэфирах фенолов и борной кислоты, описанных в работе [1]. Синтезированные полимеры ранее не были описаны в литературе. В связи с этим является интересным изучение их поведения при повышении температуры, как в токе инертного газа, так и при термоокислении, поскольку наличие в их структуре атома бора позволяет сделать предположение о высокой термостойкости данных соединений.

Все синтезированные полимеры можно разделить на диэфиры и триэфиры, содержащие в своем составе резорцин, бисфенол А и фенол, как по отдельности, так и в смеси. Кроме того, в данной работе также изучены характеристики термодеструкции и термоокисления их метилированных производных.

Поскольку в литературе нет общепринятого однозначного критерия термостойкости соединений [3], в качестве параметров термостойкости и термоокисления в работе рассматривались:

- степень превращения полимера до наступления высокоскоростной стадии (от T_n до $300\text{ }^\circ\text{C}$);
- степень превращения при температуре от 300 до $600\text{ }^\circ\text{C}$;
- остаточная масса образца при его прогреве от 600 до $T_k\text{ }^\circ\text{C}$.

Деструкция всех исследованных полимеров, как в токе сухого азота, так и в окислительной среде является многостадийной. На дериватограммах полимеров, как правило, наблюдается одна высокоскоростная стадия, сопровождающаяся наибольшей потерей массы образца, а также несколько стадий, протекающих с более низкими скоростями и

сравнительно невысокими степенями деструкции.

Термодеструкция всех исследованных полимеров происходит без каких-либо тепловых эффектов. Отсутствие тепловых эффектов при разложении является важным преимуществом представленных полимеров, поскольку в процессе высокотемпературной эксплуатации изделий на их основе не будет возникать градиента температуры в массе материала (композита), что исключает появление концентраторов напряжений в изделии вследствие местного перепада температур.

В отличие от термодеструкции термоокисление некоторых полимеров сопровождается экзоэффектами. Например, при деструкции полиметилентриэфира бисфенола А и борной кислоты в области температур $530 - 550\text{ }^\circ\text{C}$ и $570 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется $2,09\text{ кДж/г}$ и $2,57\text{ кДж/г}$ теплоты соответственно, при разложении полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты в интервале $526 - 620\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется $11,61\text{ кДж/г}$ теплоты.

Снижение массы на начальных стадиях деструкции, согласно литературным данным [2], может быть обусловлено отщеплением воды от двух соседних концевых групп полимера (в случае полиметилэфирах $-\text{CH}_2\text{OH}$, в случае полиэфиров $-\text{OH}$), что может приводить к усложнению структуры, выделением не прореагировавшего фенола и формальдегида, а также остаточного растворителя.

В случае полиметилэфирах на начальной стадии (до $300\text{ }^\circ\text{C}$) термодеструкции наблюдается более высокая устойчивость к тепловому воздействию по сравнению с полиэфирами, что можно объяснить наличием метиленовых групп, которые создают дополнительный каркас, т.е. молекулы фенолов закреплены относительно друг друга не только полиэфирной связью (через остаток борной кислоты), но и метиленовыми группами.

Основная потеря массы образцов при деструкции наблюдается в интервале от 300 до $600\text{ }^\circ\text{C}$. На данной стадии потеря массы у всех исследованных полимеров практически одинакова, и составляет приблизительно 40

%). При этом полиметиленаэфиры термически более устойчивы, чем соответствующие полиэфиры, что можно объяснить дополнительной метиленовой связью.

При повышении температуры свыше 600 °С значительного различия в термостойкости полиэфиров и полиметиленаэфиров не наблюдается. При этом триэфирные структуры термически более устойчивы, чем соответствующие им диэфирные.

Из исследованных полимеров при термоокислении наиболее устойчивыми до 300 °С являются триэфирные структуры (термоокисление на данной стадии аналогично термодеструкции). При сравнении устойчивости к окислению полиэфиров и полиметиленаэфиров можно заключить, что последние более устойчивы. Данное обстоятельство, как и в случае термодеструкции в токе азота, можно объяснить наличием дополнительных метиленовых групп.

В отличие от термодеструкции при термоокислении в интервале температур от 300 до 600 °С диэфирные структуры более устойчивы к окислению, чем соответствующие триэфирные.

При сравнении термостойкости полиэфиров и полиметиленаэфиров можно увидеть, что в отличие от термодеструкции при термоокислении полиэфирные структуры более устойчивы к окислению, чем полиметиленаэфиры.

Потеря массы при термоокислении обусловлена не только деструкцией С–С-связей, но и их окислением до оксида и диоксида углерода.

Наиболее устойчивы к воздействию кислорода полимеры, содержащие в своем составе резорцин, остаточная масса которых составила свыше 40 %. Менее устойчивы к окислению оказались полимеры, содержащие в своем составе метиленовые группы, их остаточная масса составила менее 15 %.

В результате исследований установлено, что наличие метиленовой группы в структуре элементарного звена полимера обуславливает его термостойкость, т.е. при термодеструкции приводит к увеличению стабильности полимера (по массе), тогда как в окислительной среде имеет место обратный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленский М.А. Полиэфиры и полиметиленаэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства и применение: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. тех. ун-та, 2007.
2. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе: пер с англ. / Под редакцией Ф.А. Шутова. – М.: Химия. – 1983. – 280 с.
3. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия. – 1967. – Т. 5 (Т – Я). – 1184 с.