

УДК 541(64+127):536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ЖИДКИХ КАУЧУКОВ**

**Ю. Е. Мальков, А. И. Бенин, И. С. Израэлит,  
М. С. Вилесова**

Методами простой и производной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием ЭЦВМ для выполнения кинетического анализа изучена кинетика термического разложения ряда низкомолекулярных простых полиэфиров, непредельных и насыщенных жидких каучуков. Получено кинетическое описание процесса термораспада этих полимеров. Сформулированы радикально-цепные схемы термораспада исследованных полимеров, согласующиеся с найденными кинетическими описаниями.

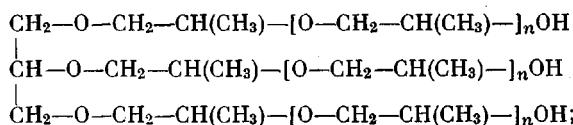
Цель настоящей работы — изучение кинетики термического разложения ряда простых полиэфиров и жидких каучуков, являющихся основными компонентами отверждаемых полимерных материалов, широко используемых в различных областях техники.

Термическое разложение некоторых полимеров, рассмотренных в данной статье, и их аналогов ранее изучалось в работах [1—6]. Однако эти исследования посили в основном качественный характер и их результаты не позволяют решить ряд практических и научных вопросов, связанных с термической стабильностью отверждаемых полимерных материалов.

**Методика работы**

Изучен термоспад технических образцов следующих полимеров (табл. 1):

1) простых полиэфиров: а) на основе окиси пропилена со среднечисленной функциональностью 2 (ПОПГ-Д)  $\text{OH}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_n\text{H}$ ; б) на основе окиси пропилена со среднечисленной функциональностью 3 (ПОПГ-Т)



в) на основе ТГФ (полифурит ПФ) со среднечисленной функциональностью 2:  $\text{HO}-[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_n\text{H}$ ;

2) непредельных карбоцепных полимеров: а) 1,4-*цис*-полибутадиена (ПБД)  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ ; б) 1,4-*цис*-полибутадиена с привитыми карбоксильными

группами (ПБПК)  $(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-\left(\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}\right)\sim$ ; в) полибутадиено-

вых полимеров 1,2; 1,4-присоединения с концевыми карбоксильными группами:

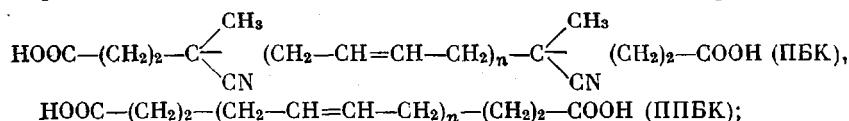
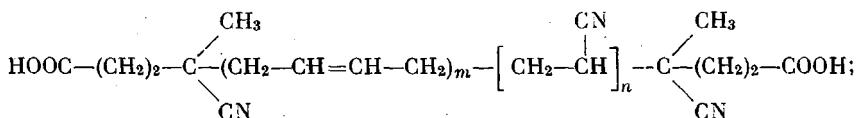


Таблица 1

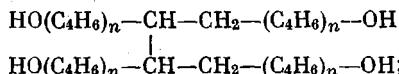
## Характеристики исследованных полимеров

Полимер	$\bar{M}_n$	Содержание	Содержание	Влажность
		COOH	OH	
			вес. %	
ПФ-2000	2000	—	1,70	0,02
ПОПГ-Д-2000	2000	—	1,68	0,02
ПОПГ-Д-3000	3000	—	1,16	0,04
ПОПГ-Т-1500	1500	—	3,51	0,02
ПОПГ-Т-6000	6000	—	0,84	0,01
ПОПГ-Т-4400	4400	—	1,16	0,01
ПБД	40 000	—	—	0,08
ПБЛК	3500	2,50	—	0,06
ПБК	3000	3,0	—	0,15
ППБК	3200	2,65	—	0,03
ПБНК	3000	3,00	—	0,09
ПБГ	2400	—	2,5	0,07
СКЭПТ	150 000	—	—	0,08
БК	30 000	—	—	0,04
БКК	2100	4,0	—	0,06

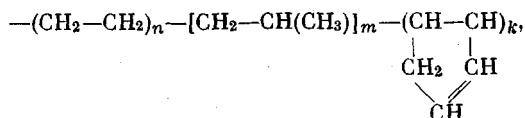
г) сополимера дивинила 1,2; 1,4-присоединения с акрилонитрилом с концевыми карбоксильными группами (ПБНК)



д) полибутиленового полимера 1,2; 1,4-присоединения с концевыми гидроксильными группами (ПБГ)



3) насыщенных карбоцепных полимеров: а) тройного сополимера этилена, пропилена и цикlopентадиена (СКЭПТ)



где  $(m+n)/k=100$ ;  $m/n=2/3$ ; б) сополимера изобутилена с изопреном (БК)  $-[\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_n-[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}(\text{CH}_3)}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2 ]_m-$ , где  $n/m=100$ ; в) низкомолекулярного полиизобутилена с концевыми карбоксильными группами (БКК)  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-[\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_n-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

Исследование термического разложения проводили методами ТГА, ДТГ и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке для динамического термического анализа «Термофлекс» фирмы «Rigaku» (Япония). Погрешности измеряемых величин: потеря в весе — не более 0,05 мг; температура  $\pm 1^\circ$ ; тепловой эффект реакции (по термограмме ДСК)  $\pm 5\%$ . Опыты выполняли в потоке гелия высокой чистоты (содержание примесей — не более 0,1%; примесь кислорода — не более 0,001%). Перед началом работы камеру прибора дважды эвакуировали до остаточного давления  $10^{-3}$  тор и продували гелием.

Основными методическими требованиями к кинетическим исследованиям в режиме линейного нагрева являются достаточно малый перепад температуры по исследуемому веществу и постоянство скорости нагревания образца на протяжении всего опыта [7]. В настоящей работе использовали навески полимеров не более 10 мг и скорости нагревания от 1 до 40 град/мин. В этих условиях максимальный перепад температуры по образцу не превышал  $1^\circ$ . Наличие устройства ДСК практически полностью исключает нарушение линейности нагрева вследствие термических превращений вещества.

Методика кинетического анализа экспериментальных данных, используемая в настоящей работе, изложена в [7].

Исходными данными для выполнения кинетического анализа являются приведенные термогравиметрические кривые

$$C=F_1(T) \quad (1)$$

$$\frac{dC}{d\tau} = F_2(T), \quad (2)$$

полученные при нескольких скоростях нагревания,  $\tau$  – время;  $C$  – конверсия до летучих, определяемая соотношением

$$C = \frac{\Delta m}{m_0 - m_k}, \quad (3)$$

$m_0$  – начальный вес образца;  $m_k$  – вес образца после завершения процесса разложения;  $\Delta m$  – текущее значение потери веса.

Первым этапом кинетического анализа является решение вопроса о том, описывается ли исследуемый процесс «простым» кинетическим уравнением

$$dC/d\tau = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(C), \quad (4)$$

где  $K_0$  и  $E$  – предэкспонент и энергия активации соответственно. Для этого проводится исследование зависимости  $E=\varphi(C)$  методом сечений  $C=\text{const}$  [7]. Независимость  $E$  от  $C$  указывает на то, что рассматриваемый процесс соответствует уравнению (4).

Качественную информацию о виде кинетической функции  $f(C)$  в уравнении (4) можно получить в результате обработки данных методом сечений  $T=\text{const}$ , сущность которого заключается в выборе из экспериментальных данных значений  $C$ ,  $dC/d\tau$ , соответствующих фиксированному значению температуры, и исследованию зависимости

$$dC/d\tau = F_3(C) \quad (5)$$

Если  $dC/d\tau$  монотонно убывает с увеличением  $C$ , то обычным представлением  $f(C)$  является степенная функция

$$f(C) = (1-C)^n, \quad (6)$$

где  $n$  – порядок реакции. При наличии на кривой (5) максимума для описания процесса термоспада полимеров следует использовать зависимость, полученную из теории процесса термического разложения полимера, протекающего по закону случая [8]

$$f(C) = (L-1)(1-C) - (1-\alpha)^L \frac{(N_0-L)(L-1)}{N_0}, \quad (7)$$

где  $N_0$  – начальная степень полимеризации полимера;  $\alpha$  – доля разорванных связей в полимерной цепи;  $L$  – размер молекулы полимера, летучей в условиях опыта. Между  $C$  и  $\alpha$  в уравнении (7) имеет место соотношение

$$C = 1 - \frac{(1-\alpha)^{L-1}}{N_0} [N_0 + \alpha(N_0-L)(L-1)] \quad (8)$$

Если обработка экспериментальных данных методом сечений  $C=\text{const}$  показала, что исследуемый процесс не может быть описан уравнением (4), то выбор типа кинетического описания производится на основе дополнительных соображений, в частности из предполагаемого механизма процесса деструкции.

Численные значения кинетических параметров для определенного кинетического описания определяются методом «машинного» поиска [7]. Точность найденного кинетического описания характеризуется величиной  $\Delta$  – максимальным отклонением расчетной кинетической кривой от экспериментальной

$$\Delta = \max \left| \frac{C_{\text{расч}} - C_{\text{эксп}}}{C_{\text{расч}}} \right| \quad (9)$$

и погрешностями в значениях найденных кинетических параметров. Оценки показывают, что относительная погрешность определения предэкспоненты близка к  $\Delta$ , а энергии активации – к  $0,1\Delta$ .

Все этапы кинетического анализа проводили на ЭЦВМ «БЭСМ-4» с использованием разработанного авторами комплекса программ «Кинетика».

## Экспериментальные результаты и их кинетический анализ

**Простые полиэфиры.** Разложение полимеров этой группы происходит без образования твердого остатка и носит эндотермический характер (рис. 1). Кривые ТГА имеют плавный S-образный вид, а на кривых ДТГ и ДСК наблюдается один максимум. Тепловые эффекты разложения исследованных полиэфиров  $100 \pm 5$  ккал/г. Молекулярный вес ПОПГ (в исследованном диапазоне его изменения) практически не сказывается на характере разложения. Установлено, что термическая стабильность бифункциональных полимеров несколько выше, чем трехфункциональных.

Результаты обработки экспериментальных данных методом сечений  $C = \text{const}$  (табл. 2) показывают, что для  $C > 0,1$  для ПОПГ-Т-1500 и  $C > 0,2$  для ПОПГ-Д-2000 и ПФ-2000 энергия активации процессов термического разложения полиэфиров сохраняется практически неизменной и близкой к 50 ккал/моль.

Такой характер зависимости  $E = \phi(C)$  формально соответствует «сложному» процессу, состоящему из двух независимо протекающих «простых» реакций. В самом деле, кинетическим описанием такого процесса является система уравнений [7]

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \alpha_0' C_1 + \alpha_0'' C_2 \\ \frac{dC_1}{d\tau} = K_{01} \exp(-E_1/RT) f_1(C_1) \\ \frac{dC_2}{d\tau} = K_{02} \exp(-E_2/RT) f_2(C_2) \\ \alpha_0' + \alpha_0'' = 1, \end{array} \right. \quad (10)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — конверсии до летучих по первой и второй реакциям соответственно, определяемые соотношением

$$C_i = \Delta m_i / m_{0i}, \quad i=1, 2, \quad (11)$$

в котором  $\Delta m_i$  — текущее значение потери веса, обусловленное  $i$ -й реакцией;  $m_{0i}$  — количество вещества, способное газифицироваться по  $i$ -й реакции;  $K_{01}$ ,  $E_1$  и  $K_{02}$ ,  $E_2$  — кинетические параметры первой и второй реакций;  $\alpha_0'$  и  $\alpha_0''$  — постоянные, характеризующие начальное содержание реагентов, разлагающихся по каждой из этих реакций

$$\alpha_0' = m_{01} / (m_0 - m_k); \quad \alpha_0'' = m_{02} / (m_0 - m_k) \quad (12)$$

Если условия эксперимента таковы, что первая и вторая реакции протекают одновременно, то при кинетическом анализе методом сечений  $C = \text{const}$  экспериментальные данные аппроксимируются уравнением

$$dC/d\tau = K_{0\text{eff}} \exp(-E_{\text{eff}}/RT) f(C) \quad (13)$$

Численные значения  $K_{0\text{eff}}$ ,  $E_{\text{eff}}$  в этом случае определяются относительным вкладом в суммарный процесс каждой реакции, и соответственно

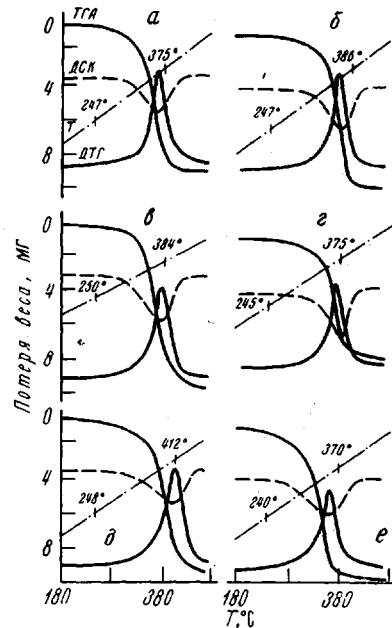


Рис. 1. Термограммы разложения простых полиэфиров (скорость нагревания 10 град/мин):

a — ПОПГ-Т-1500; б — ПОПГ-Д-3000; в — ПОПГ-Д-2000; г — ПОПГ-Т-4400; д — ПФ-2000; е — ПОПГ-Т-6000

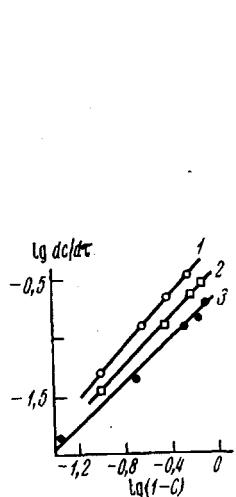


Рис. 2

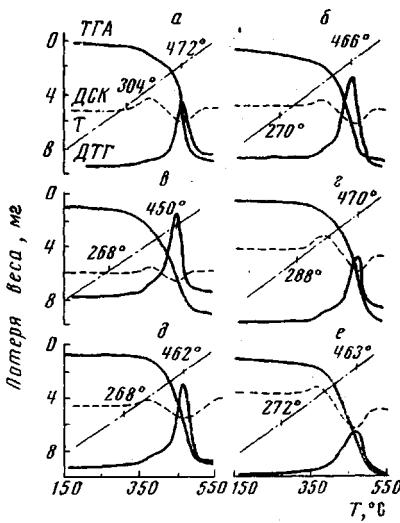


Рис. 3

Рис. 2. Кинетическая обработка экспериментальных данных по разложению простых полизифиров методом сечений  $T=\text{const}$ :

1 — ПОПГ-Т-1500, 367°; 2 — ПОПГ-Д-2000, 370°; 3 — ПФ-2000, 325°

Рис. 3. Термограммы разложения непредельных карбоцепных полимеров (скорость нагревания 10 град/мин):

а — ПБГ; б — ПВПК; в — ПБД; г — ПБК; д — ПБНК; е — ПЛБК

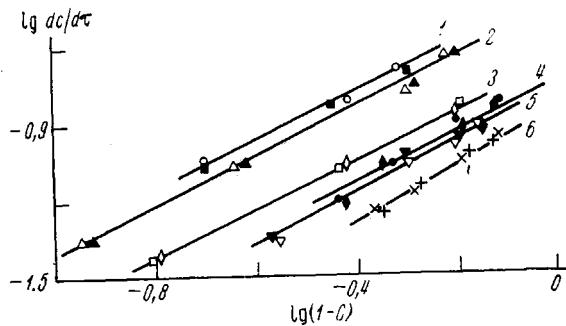


Рис. 4. Кинетическая обработка экспериментальных данных по разложению непредельных полимеров методом сечений  $T=\text{const}$ :

1 — ПБД, 450°; 2 — ПБГ, 470°; 3 — ПВПК, 450°; 4 — ПЛБК, 450°; 5 — ПБНК, 440°; 6 — ПБГ, 460°

$E_{\alpha\phi}$  меняется в ходе процесса. Если одна из реакций, например первая, завершена ( $C_1=1$ ), то в этом случае

$$dC/d\tau = \alpha_0'' K_{02} \exp(-E_2/RT) f_2 \left( \frac{C - \alpha_0'}{1 - \alpha_0} \right) \quad (14)$$

Тогда  $E_{\alpha\phi}=E_2$  и не меняется в ходе процесса разложения.

Методом сечений  $T=\text{const}$  для диапазона температур, соответствующих  $E=\text{const}$ , для простых полизифиров найдено (рис. 2)

$$f_2(C_2) = (1 - C_2)^{n_2} \quad (15)$$

Поиск численных значений параметров, входящих в систему (10), проводился в предположении, что

$$f_1(C_1) = (1 - C_1)^{n_1} \quad (16)$$

Таблица 2

Энергия активации термического разложения исследованных полимеров на различных стадиях процесса (ккал/моль)

c	Полимер										
	ПОПГ-Т-1500	ПОПГ-Д-2000	ПФ-2000	ПБД	ПБПК	ПБК	ППБК	ПБНК	ПВГ	СКЭПТ	БК
0,1	37±3	25±2	31±2	41±2	40±3	41±1	37±3	40±2	33±1	66±2	48±1
0,2	50±1	42±2	41±2	59±1	59±2	63±3	65±2	58±1	59±1	39±1	49±1
0,3	50±1	49±3	49±1	59±3	61±3	61±2	64±1	55±2	60±1	58±1	47±1
0,4	52±2	47±3	50±1	63±2	58±2	68±2	60±4	55±2	63±2	66±1	49±2
0,5	51±1	50±1	50±2	58±3	57±2	65±1	62±2	54±4	59±3	68±2	50±1
0,6	51±1	49±1	49±1	61±1	57±3	67±3	62±1	53±4	60±2	67±1	51±1
0,7	50±1	50±1	51±2	60±2	57±3	67±3	61±2	57±2	59±2	67±1	47±2
0,8	49±1	48±1	51±1	61±1	56±4	65±3	62±2	57±2	61±3	68±2	48±2
0,9	49±1	49±2	51±1	57±1	58±3	65±2	64±3	56±1	64±2	67±2	47±3

Таблица 3

Кинетические параметры термического разложения исследованных полимеров

Полимер	$\alpha'_0$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$n_1$	$n_2$	$\Delta, \%$
ПОПГ-Т-1500	0,15	$10^{8,0} \exp\left(-\frac{24400}{RT}\right)$	$10^{18,1} \exp\left(-\frac{49300}{RT}\right)$	1,0	1,0	3,2
ПОПГ-Д-2000	0,20	$10^{5,0} \exp\left(-\frac{15300}{RT}\right)$	$10^{18,0} \exp\left(-\frac{50400}{RT}\right)$	1,0	1,0	2,4
ПФ-2000	0,20	$10^{4,0} \exp\left(-\frac{15600}{RT}\right)$	$10^{16,9} \exp\left(-\frac{52000}{RT}\right)$	1,0	1,0	4,1
ПБД	0,29	$10^{13,1} \exp\left(-\frac{42300}{RT}\right)$	$10^{18,2} \exp\left(-\frac{61400}{RT}\right)$	1,0	1,0	2,3
ПБПК	0,25	$10^{12,1} \exp\left(-\frac{40100}{RT}\right)$	$10^{17,7} \exp\left(-\frac{61100}{RT}\right)$	1,0	1,0	2,1
ПБК	0,20	$10^{13,7} \exp\left(-\frac{44000}{RT}\right)$	$10^{18,9} \exp\left(-\frac{65500}{RT}\right)$	1,0	1,0	3,2
ПБНК	0,17	$10^{13,6} \exp\left(-\frac{43000}{RT}\right)$	$10^{16,8} \exp\left(-\frac{58100}{RT}\right)$	1,0	1,0	4,7
ППБК	0,16	$10^{13,2} \exp\left(-\frac{42200}{RT}\right)$	$10^{17,8} \exp\left(-\frac{62000}{RT}\right)$	1,0	1,0	3,9
ПВГ	0,15	$10^{8,5} \exp\left(-\frac{29000}{RT}\right)$	$10^{18,0} \exp\left(-\frac{65100}{RT}\right)$	1,0	1,0	4,1

Значения  $E_2$ , найденные методами машинного поиска (табл. 3) и сечений  $C=\text{const}$ , близки, что подтверждает правильность выбора  $f_2(C_2)$ .

**Непредельные карбоцепные полимеры.** Для термического разложения этих полимеров характерно выделение тепла на ранних стадиях ( $C \sim 0,3$ ) и его поглощение для более глубоких стадий процесса (рис. 3). Начало тепловыделения практически совпадает с началом потери веса. Форма кривых ТГА, ДТГ и ДСК свидетельствует о двухстадийном характере термораспада непредельных полимеров. Разложение полимеров этой группы происходит либо без образования твердого остатка, либо с образованием небольших его количеств (менее 2%).

Характер зависимости  $E=\varphi(C)$  для непредельных карбоцепных полимеров (табл. 2) тот же, что и для простых полизэфиров. Поэтому для опи-

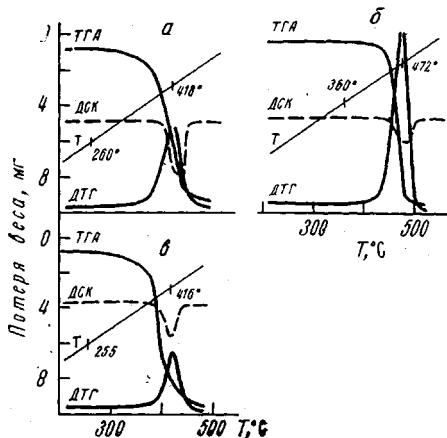


Рис. 5. Термограммы разложения насыщенных карбоцепных полимеров (скорость нагревания 10 град/мин): а – БК; б – СКЭПТ; в – БКК

ют, и поэтому кинетический анализ проводился только для БК и СКЭПТ.

Анализ зависимости  $E = \phi(C)$  (табл. 2) показывает, что термораспад БК и СКЭПТ соответствует уравнению (4). Вид кривых зависимости  $\lg\left(\frac{dC}{dt}\right)_t - \lg(1-C)_t$  (рис. 6, 7) позволяет предположить, что для СКЭПТ

кинетическая функция  $f(C)$  имеет вид уравнения (7), а для БК – уравнения (6). Кинетические параметры термического разложения этих полимеров для СКЭПТ:

$$L=6; k=10^{18.4} \exp\left(-\frac{67300}{RT}\right) \text{мин}^{-1}; \Delta=5.3\%; \text{ для БК: } n=1;$$

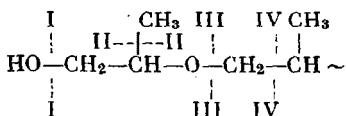
$$k=10^{18.4} \exp\left(-\frac{51100}{RT}\right) \text{мин}^{-1}; \Delta=6.0\%.$$

### Обсуждение результатов

Задачей настоящего раздела является рассмотрение некоторых возможных схем процессов термического разложения исследованных полимеров.

**Простые полиэфиры.** Есть все основания полагать, что реакция термического разложения простых полиэфиров, характеризующаяся константой  $k_2$ , связана с разрывом его основных связей. Известно, что предельная температура полимеризации окиси пропилена и ТГФ по ионному механизму не превышает 100° [9]. Как этот факт, так и высокие значения  $E_2$ , указывают на то, что активный центр, образующийся при термической деструкции основной цепи простых полиэфиров, имеет не ионную, а радикальную природу. В то же время снижение энергии активации примерно на 20 ккал/моль по сравнению с энергией гомолитического разрыва связей в олигомерных цепях (около 70 ккал/моль [10, 11]) свидетельствует о цепном характере процесса разложения.

Образование первичного радикала в основной реакции разложения олигомерных цепей возможно за счет разрыва связей I–I, II–II, III–III и IV–IV



сания этого процесса можно использовать систему уравнений (10). Методом сечений  $T=\text{const}$  (рис. 4) найдено, что  $f_2(C_2)$  соответствует уравнению (15). Численные значения кинетических параметров, входящих в кинетическое описание процессов термоспада полимеров этой группы, приведены в табл. 3.

**Насыщенные карбоцепные полимеры.** Термическое разложение полимеров этой группы представляет собой эндотермический одноступенчатый процесс (рис. 5). Разложение БК и БКК идет с образованием примерно 2% твердого остатка, а СКЭПТ разлагается без остатка. Термограммы разложения БК и БКК практически совпадают.

и поэтому кинетический анализ проводился только для БК и СКЭПТ.

Анализ зависимости  $E = \phi(C)$  (табл. 2) показывает, что термораспад

БК и СКЭПТ соответствует уравнению (4). Вид кривых зависимости  $\lg\left(\frac{dC}{dt}\right)_t - \lg(1-C)_t$  (рис. 6, 7) позволяет предположить, что для СКЭПТ

кинетическая функция  $f(C)$  имеет вид уравнения (7), а для БК – уравнения (6). Кинетические параметры термического разложения этих полимеров для СКЭПТ:

$$L=6; k=10^{18.4} \exp\left(-\frac{67300}{RT}\right) \text{мин}^{-1}; \Delta=5.3\%; \text{ для БК: } n=1;$$

$$k=10^{18.4} \exp\left(-\frac{51100}{RT}\right) \text{мин}^{-1}; \Delta=6.0\%.$$

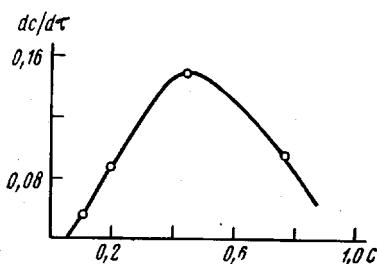


Рис. 6. Кинетическая обработка экспериментальных данных по разложению СКЭПТ методом сечений  $T=\text{const}$  (447°)

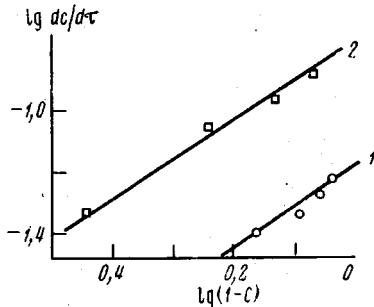


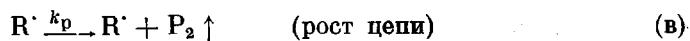
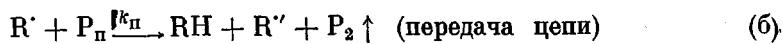
Рис. 7. Кинетическая обработка экспериментальных данных по разложению БК методом сечений  $T=\text{const}$  при 350° (1) и 370° (2);  $\lg \alpha = 1$

Сопоставление энергий разрыва этих связей показывает, что наиболее вероятным является разрыв связей С—С в  $\alpha$ -положении по отношению к эфирному кислороду, прочность которых составляет 67 ккал/моль [12].

Достаточно высокие значения экспериментальной энергии активации  $E_2$  свидетельствуют также о том, что длина кинетической цепи для основной реакции разложения простых полиэфиров меньше длины материальной цепи. Это снижение длины кинетической цепи, по-видимому, связано с высокой скоростью дезактивации образующихся радикалов в реакциях межмолекулярной передачи цепи, возможность протекания которых обусловлена строением цепей полизифиров, а именно, наличием в них эфирного кислорода. Известно, что энергия активации реакций водородного обмена для водорода, находящегося в  $\alpha$ -положении к эфирному кислороду, снижается примерно на 5 ккал/моль в сравнении с простыми алкильными радикалами и составляет 10–14 ккал/моль [13, 14]. Необходимость включения реакций передачи цепи в общую кинетическую схему видна из оценки соотношения  $k_p/k_n$  — констант скоростей реакций распада макрорадикала и передачи цепи.

Если принять для предэкспоненциальных множителей, стерического фактора и энергий активации этих стадий значения, указанные в [15, 16], то для диапазона температур разложения полиэфиров  $k_p/k_n \ll 1$ . Из этого следует, что процесс газовыделения полиэфиров определяется практически только реакциями передачи цепи. Известно, что при большом удельном весе реакций передачи цепи деполимеризационные процессы по характеру протекания приближаются к случайным [17], поэтому сделанный вывод согласуется с результатами эксперимента только в том случае, если предположить, что каждый акт передачи цепи сопровождается выделением летучих низкомолекулярных продуктов.

В соответствии с этим процесс термического разложения простых полизифиров может быть представлен следующей схемой:



где  $P_n$  — стабильные молекулы полимера;  $P_2$  — молекулы мономера или вещества, близкого к нему по размерам;  $R^{\cdot}$  — полимерный радикал алкильного типа;  $R''$  — радикалы любого типа, образовавшиеся в актах передачи цепи;  $k_n$ ,  $k_p$ ,  $k_{n'}$ ,  $k_o$  — константы скоростей реакций инициирования, роста, передачи и обрыва цепей. Скорости отдельных стадий этого процесса можно записать

$$w_n = 2k_n \sum_{i=2}^{N_0} [(i-1)Q_i] \quad (17)$$

$$w_n = k_n R^{\cdot} \sum_{i=2}^{N_0} (i-1)Q_i \quad (18)$$

$$w_p = k_p R'' \quad (19)$$

$$w_{n'}' = k_{n'}' R^{\cdot} R'' \quad (20)$$

$$w_{n'}'' = k_{n'}'' R^{\cdot} \quad (21)$$

$$w_{n'}''' = k_{n'}''' (R'')^2, \quad (22)$$

где  $Q_i$  — текущее количество в системе стабильных молекул полимера размером  $i$ ,  $N_0$  — исходная степень полимеризации полимера;  $R^{\cdot}$  — количество радикалов алкильного типа;  $R''$  — количество радикалов любого типа, образовавшихся в актах передачи цепи. Используя предположение о квазистационарности концентрации радикалов и считая, что обрыв цепей осуществляется преимущественно рекомбинацией разноименных радикалов (реакция (г)), для скорости газификации полиэфиров из уравнений (17) — (22) можно получить следующее выражение:

$$\frac{dC}{dt} = \left( \frac{k_n k_p k_{n'}}{k_{n'}'} \right)^{0.5} (1-C) \quad (23)$$

В этом случае эффективная энергия активации термораспада

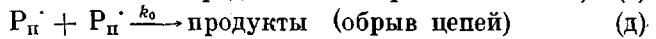
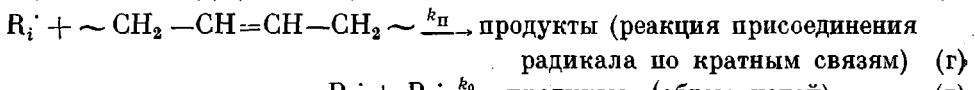
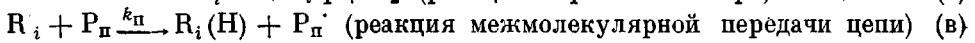
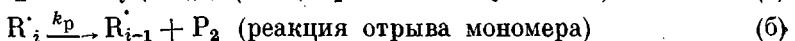
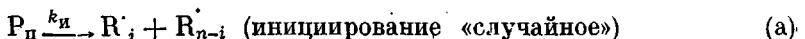
$$E_{\text{эфф}} = 0.5(E_n + E_n + E_p - E_{n'}) \quad (24)$$

Если принять в соответствии с [12], что  $E_n = 67$  ккал/моль;  $E_n = -14$  ккал/моль;  $E_p = 24$  ккал/моль и  $E_{n'}' = 2-4$  ккал/моль, то  $E_{\text{эфф}} = -51$  ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями  $E_2$ .

Без проведения специальных исследований не представляется возможным установить природу реакций, связанных с наличием константы  $k_1$ . Можно лишь указать на ряд причин, обусловливающих частичную газификацию полимера в реакциях с низкими значениями энергии активации. В первую очередь, это могут быть реакции мономолекулярного отщепления каких-либо низкомолекулярных продуктов при разрушении группировок, аномальных для структуры данного полимера, в частности гидропрекисей [18]. Количество этих групп в процессе разложения должно убывать согласно закону мономолекулярной реакции, что при  $k_1 \gg k_2$  приводит к их полному исчезновению при некотором значении конверсии до летучих  $\alpha'$ . Другая возможность связана с протеканием радикально-цепного процесса, иницииированного на ранних стадиях разрывом слабых связей олигомерных цепей, появление которых может быть связано с условиями хранения и синтеза полимеров. В этом случае при небольшом числе слабых связей, малой длине кинетической цепи к  $k_1 > k_2$  процесс термического разложения должен быть близок к наблюдаемому в эксперименте.

**Непредельные карбоцепные полимеры.** В настоящее время общепризнано, что термическое разложение непредельных полимеров представляет

собой радикально-цепной процесс [1, 4, 5]. Высокие значения энергии активации на ранних стадиях разложения свидетельствуют о том, что образование первичного радикала не связано с наличием слабых связей, аномальных для структуры полимеров этого типа. Наиболее энергетически выгодно на начальных стадиях процесса разложения образование активного центра случайным разрывом связей С—С в  $\beta$ -положении по отношению к двойным связям, т. е. связей между мономерными единицами. Преимущественный разрыв этих связей обусловлен снижением их прочности по сравнению с прочностью изолированной связи С—С на величину энергии сопряжения непарного электрона с двойной связью в радикале аллильного типа. Эта величина близка к 19 ккал/моль [5]. Поскольку разрыв связей С—С приводит к образованию двух радикалов аллильного типа, прочность связей в  $\beta$ -положении снижается с 81 до 43 ккал/моль. Наличие непредельности в полибутадиеновых цепях приводит как к спшиванию цепей, так и к их разрушению. Возможные реакции образования и превращения аллильного макрорадикала могут быть представлены следующей схемой:



Здесь  $R_i^{\cdot}$ ,  $R_{n-i}^{\cdot}$  — радикалы аллильного типа.

Выход летучих при разложении полибутадиенов на ранних стадиях, по-видимому, определяется реакцией (б) вследствие высокой склонности аллильных радикалов к разрушению с образованием мономеров [15]. Возможность протекания реакций межмолекулярной передачи цепи (в) обусловлена достаточно высокой реакционной способностью  $\alpha$ -метиленовых групп в полимерных цепях. Конечный эффект этой реакции сводится к возникновению межмолекулярных связей в результате рекомбинации радикалов, образовавшихся при передаче цепи. Поскольку рекомбинация радикалов идет практически без активационного барьера, то вероятность распада радикала на осколки, продолжающие деполимеризоваться, снижается по сравнению с вероятностью рекомбинации, а это приводит к тому, что процесс передачи цепи, являющийся реакцией первого порядка относительно концентрации деполимеризующих радикалов, может стать эффективной реакцией обрыва [4]. Первичный радикал  $R_i^{\cdot}$  может реагировать также с двойной связью соседней цепи по реакции (г). Именно этой реакцией можно объяснить склонность полидиенов образовывать спищие структуры. Как и всякий процесс полиприсоединения радикала по кратным связям, реакция (г) экзотермична. Ее тепловой эффект определяется разницей прочностей вновь образованной  $\sigma$ -связи и разываемой  $\pi$ -связи и составляет около 25 ккал/моль.

Используя предположение о квазистационарности концентрации радикалов, считая обрыв реакционных цепей линейным в соответствии с реакцией (в), на основе приведенной выше реакционной схемы можно получить выражения, описывающие газификацию полимера

$$w_d = 2 \frac{k_p}{k_{\text{п}}} k_{\text{и}} \sum_{i=2}^{N_0} (i-1) Q_i \quad (25)$$

и образование спищих структур

$$w_{\text{н}}' = 2 \frac{k_{\text{и}}'}{k_{\text{п}}} k_{\text{и}} \left[ \sum_{i=2}^{N_0} (i-1) Q_i \right]^2, \quad (26)$$

а также выражения для эффективных энергий активации этих процессов

$$E_{p_{\text{эфф}}} = E_p + E_{\pi} - E_{\pi} \quad (27)$$

$$E'_{\pi_{\text{эфф}}} = E'_{\pi} + E_{\pi} - E_{\pi} \quad (28)$$

По данным Райса и Херцфельда [13], энергия активации водородного обмена между простыми алкильными радикалами  $E_{\pi} = \sim 20 \text{ ккал/моль}$ . Величины  $E_{\pi}$ ,  $E_p$  и  $E'_{\pi}$  равны 43, 19 и 3–5  $\text{ккал/моль}$  соответственно [5, 16, 19]. Тогда  $E_{p_{\text{эфф}}} = 42 \text{ ккал/моль}$ , а  $E'_{\pi_{\text{эфф}}} = 26–28 \text{ ккал/моль}$ . Расчетное значение  $E'_{\pi_{\text{эфф}}}$  и экспериментальные значения энергий активации разложения непредельных полимеров на ранних стадиях  $E_1$  близки для всех исследованных полимеров, кроме ПБГ. Низкое значение  $E_1$  для ранней стадии разложения ПБГ (29  $\text{ккал/моль}$ ) можно объяснить возможностью инициирования его термических превращений термораспадом присутствующего в нем перекисного инициатора полимеризации. Энергия, требуемая в этом случае для образования первичного радикала, не превышает 30  $\text{ккал/моль}$  [11], и тогда  $E_{p_{\text{эфф}}}$  и  $E'_{\pi_{\text{эфф}}}$  равны 30 и 13  $\text{ккал/моль}$  соответственно.

Оценки показывают, что при деструкции полидиенов реакция сшивки является преобладающей для диапазона температур, соответствующих области низких конверсий. В самом деле, длина кинетической цепи реакции выхода мономера много меньше длины материальной цепи, поскольку  $E_{p_{\text{эфф}}}$  близка к  $E_{\pi}$ , а отношение экспериментальной константы скорости реакции  $k_1$  и расчетной  $k'_{\pi_{\text{эфф}}}$  меньше единицы (для 300°).

Полимер	ПБД	ПБПК	ПБК	ППБК	ПБНК	ПБГ
$k_1/k'_{\pi_{\text{эфф}}}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{-4}$

В соответствии с этим, при разложении диеновых полимеров двойные связи исчезают уже при малых значениях конверсии до летучих \*\*, и роль разрывов обычных связей С–С в актах инициирования существенно возрастает. При некотором значении конверсии до летучих, когда число двойных связей в системе мало, инициирование становится возможным только путем разрыва связей С–С и образования радикалов алкильного типа. Повышенная реакционная способность алкильных радикалов, по-видимому, создает условия, в которых уже реакция межмолекулярной передачи цепи с последующим распадом срединного радикала может стать определяющей для выхода летучих в процессе разложения. Тогда для скорости разложения полимера до летучих в этой области конверсии может быть получено следующее выражение:

$$w_p' = \left( \frac{k_{\pi}' k_{\pi}' k_p'}{k_0'} \right)^{0.5} \sum_{i=2}^{N_0} (i-1) Q_i', \quad (29)$$

в котором  $Q_i'$  – количество спищих полимерных молекул размером  $i$ . Тогда эффективная энергия активации разрушения непредельных полимеров

\* Расчет  $k'_{\pi_{\text{эфф}}}$  проводили в соответствии с уравнением (26), в котором  $k'_{\pi_{\text{эфф}}} = \frac{K_{o_{\pi}} K'_{o_{\pi}}}{K_{o_{\pi}}} \exp \left( -\frac{E_{\pi} + E'_{\pi} - E_{\pi}}{RT} \right)$ , где  $K_{o_{\pi}} = 10^{15} \text{ мин}^{-1}$ ;  $K'_{o_{\pi}} = 10^9 \text{ мин}^{-1}$  и  $K_{o_{\pi}} = 10^{16} \text{ мин}^{-1}$  [5, 19, 20].

\*\* Например, для ПБК значению конверсии до летучих, равному 0,24, соответствует состояние полимера, когда непредельность не превышает 14% от исходного значения.

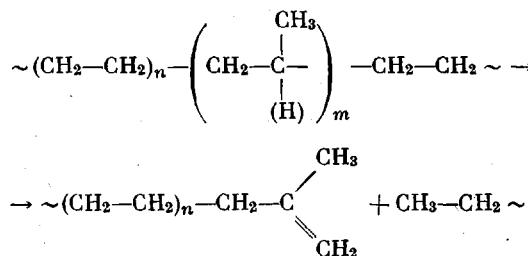
на этой стадии процесса

$$E_{\text{р,}\phi}^{'} = 0,5(E_{\text{и}}^{'} + E_{\text{п}}^{'} + E_{\text{р}}^{'} - E_{\text{0}}^{'})$$

В этом случае  $E_{\text{р,}\phi}^{'} = 60 \text{ ккал/моль}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением  $E_2$ .

**Насыщенные карбоцепные полимеры.** Особенности термического разложения полимеров СКЭПТ, БК (БКП), как и большинства полимеров винильного типа [1, 4, 6], также могут быть интерпретированы на основе представлений о радикально-цепных процессах.

Высокое значение энергии активации, характерное для термораспада СКЭПТ, свидетельствует о возможности инициирования лишь за счет разрыва основных связей в цепях молекул. Прочность этих связей составляет 70—78 ккал/моль [5, 19]. Образование радикалов за счет разрывов связей C—C в процессе термического разложения СКЭПТ, вероятно, сопровождается переносом атомов водорода к месту разрыва связи по схеме



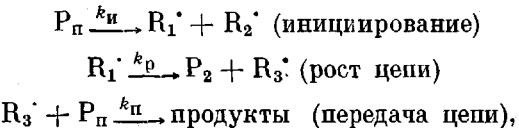
Протеканию этой реакции способствует как высокая подвижность атомов водорода у третичных углеродных атомов цепей полимера, так и отсутствие заметных стерических препятствий переносу водорода со стороны группы  $\text{CH}_3$ . Согласно этой схеме, разрушение полимерных цепей ограничивается разрывом связей C—C на стадии инициирования, а процесс в целом по закономерностям протекания относится к случайным процессам. Результаты кинетического анализа процесса термораспада СКЭПТ находятся в качественном соответствии с такой схемой.

В отличие от СКЭПТ, при термическом разложении изобутиленовых полимеров наиболее благоприятным местом для инициирования должна быть ослабленная связь C—C в  $\beta$ -положении по отношению к двойной связи в изопрене. Прочность этой связи 54—56 ккал/моль [5, 16]. К  $\beta$ -связям по величине энергии диссоциации близка  $\pi$ -связь в элементарном звене изопрена (57 ккал/моль [5]). Однако сопоставление скоростей реакций диссоциации этих связей на стадии инициирования показывает, что в диапазоне температур разложения БК инициированием за счет термического раскрытия  $\pi$ -связей можно пренебречь.

Характерным отличием изобутиленовых полимеров от СКЭПТ, приводящим к различию в их термостабильности, является склонность БК к реакциям деполимеризации с высокими значениями длины кинетической цепи. Это обусловлено, прежде всего, структурой полимеров такого типа, в макромолекулах которых практически каждый второй углеродный атом цепи является четвертичным, а присутствие двух метильных групп создает пространственные затруднения для отрыва и переноса подвижных атомов водорода.

Сопоставление энергий активации реакций роста для радикалов алкильного и аллильного типов, образующихся на стадии инициирования (соответственно 15 и 21—23 ккал/моль [4, 15]), дает основание полагать, что реакция роста цепи преимущественно осуществляется за счет распада радикалов алкильного типа, приводя к образованию в продуктах реакции значительного количества мономера. Однако в ряде работ [1, 4] показано, что длина кинетической цепи при разложении полизобутиленов должна

быть меньше длины материальной цепи, поскольку стабилизирующего эффекта двух метильных групп все же недостаточно для того, чтобы исключить возможность протекания реакций передачи цепи. Оценки показывают, что константа передачи соизмерима с константой скорости роста (для  $450^\circ$   $k_p/k_n=3,5$ ). Поэтому целесообразно рассматривать передачу цепи как реакцию мономолекулярного обрыва цепей. В целом процесс термоспада изобутиленовых полимеров может быть представлен следующий схемой:



здесь  $R_1 \cdot$  и  $R_2 \cdot$  – радикалы алкильного и аллильного типов соответственно.

Для скорости потери веса в процессе термораспада БК (БКП) можно записать:

$$\frac{d(\Delta m)}{d\tau} = M \frac{k_p k_n}{k_{\text{п}}} \sum_{i=2}^{N_0} (i-1) Q_i \quad (30)$$

Из выражения (30) следует, что эффективная энергия активации процесса термоспада изобутиленовых полимеров  $E_{\text{эф}}=E_p+E_n-E_{\text{п}}$  и тогда  $E_{\text{эф}}=-50$  ккал/моль, что согласуется с экспериментальным значением энергии активации.

В заключение укажем, что рассмотренные кинетические схемы отражают только основные возможные направления протекания термических превращений в исследованных полимерах. Для их уточнения и конкретизации необходимо проведение дополнительных исследований изменения МВР полимеров в процессе разложения, анализа продуктов разложения и т. д.

Государственный институт  
прикладной химии

Поступила в редакцию  
2 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
2. A. Davis, O. Golden, Polymer Preprints, 5, 461, 1964.
3. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А12, 633, 1970.
4. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
5. L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 41, 315, 1948.
6. H. H. G. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers, N. Y., 1955.
7. А. И. Бенин, И. С. Израилит, А. А. Коссой, Ю. Е. Мальков, Физика горения и взрыва, 9, 54, 1973.
8. R. Simha, J. Appl. Phys., 12, 569, 1941.
9. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
10. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
11. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», 1964.
12. А. Б. Блюменфельд, Р. С. Гогаев, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А14, 2215, 1972.
13. F. O. Rice, K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., 7, 671, 1939.
14. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А9, 1587, 1967.
15. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
16. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
17. R. Simha, L. A. Wall, J. Polymer Sci., 6, 39, 1951.
18. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 179, 1968.
19. Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, «Химия», 1970.
20. А. Л. Степухович, В. А. Улицкий, Высокомолек. соед., 3, 1341, 1961.