

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1975

УДК 541.64:543.544

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Н. Б. Зайцев, И. Я. Поддубный*

Термическая деструкция полистирола (ПС) в области температур 300–570° изучена с помощью метода пиролитической газовой хроматографии с использованием импульсного режима пиролиза и применением микрограммовых навесок полимера. С помощью количественного анализа продуктов деструкции прослежены отдельные стадии механизма термической деструкции ПС. Показано, что в условиях строгого температурного режима проведения пиролиза термическая деструкция протекает по цепному механизму практически с 100%-ным выходом мономера. На основании полученного при различных температурах полного материального баланса продуктов разложения произведена оценка энергии активации  $E$  реакции термической деструкции ПС. Найденное значение  $E$  дает возможность непосредственно оценить энергию связи углеродных атомов полимерной цепи.

При исследовании термической деструкции полимеров особенно важным является выбор условий, позволяющих надежно определять непосредственную связь изучаемого параметра деструкции со стабильностью химических связей в макромолекулах. Однако обычно экспериментальные данные по термической деструкции всегда в той или иной мере зависят от условий проведения деструкции [1, 2].

Одним из важнейших факторов, определяющих объективный характер и точность результатов, является величина навески исследуемого полимера, которая связана с влиянием различных термических эффектов, диффузионных процессов и неравномерности распределения температуры по образцу на процесс термической деструкции. Необходимость сведения к минимуму влияния указанных эффектов вызывает стремление проводить исследования деструкции при малых навесках. В термогравиметрических измерениях величина навески полимера доведена до 0,7–0,9 мг [3].

Большие возможности в этом отношении предоставляет метод пиролитической газовой хроматографии (ПГХ). Большинство проведенных с полистиролом (ПС) работ по ПГХ [4–9] охватывает область относительно высоких температур, где полимер заведомо деструктирует нацело.

В настоящей работе к изучению деструкции ПС привлечен метод ПГХ с использованием микрограммовых навесок в условиях, обеспечивающих высокую воспроизводимость температурного режима.

Термическую деструкцию проводили в пиролитической ячейке из нержавеющей стали, помещенной в систему хроматографа УХ-2. Навеску полимера наносили из 2%-ного раствора в бензоле непосредственно на вольфрамовую нить сопротивлением 3 ом, которую герметично закрепляли в пиролитической ячейке с помощью специального съемного патрона из латуни. Стандартная величина навески составляла  $40 \pm 2 \text{ мкг}$ .

Нагревание нити осуществляли за счет энергии разряда батареи конденсаторов, состоящей из 10 емкостей по 0,5 мф, которые могли быть заряжены до потенциала 30 в. Такая система обеспечивала энергию разряда до 2,25 дж, что соответствовало температуре нити до 570°. Калибровку нити по температуре проводили по изменению

ее сопротивления с помощью моста переменного тока и с регистрацией температурного сигнала скоростным потенциометром КСП-4. В изученном диапазоне температур время роста температуры до максимальной изменялось в довольно узких пределах (0,48–0,56 сек.).

Для разделения продуктов деструкции использовали колонку длиной 1,2 м и диаметром 6 мм с силикагелем АСК для определения выхода водорода (детектирование по теплопроводности) и углеводородных газов (пламенно-ионизационный детектор) при комнатной температуре и 10 вес.% полиэтиленгликольадипината на обработанном диатомитовом носителе для анализа жидких продуктов пиролиза (детектор ионизационный аргоновый фирмы Пай) при 90°. Для полного анализа продуктов пиролиза требовалось, как минимум, трехкратное сожжение навески.

Термическую деструкцию проводили в потоке газа-носителя – Ar; скорость потока 40 мл/мин. При данной скорости потока разница в перепаде давления на колонках при двух использованных температурах анализа была несущественной (27,5 мм Hg).

Объектом исследования служил промышленный суспензионный ПС с  $\bar{M}_v = 4,4 \cdot 10^5$ .

На рис. 1 показана зависимость выхода жидких и газообразных продуктов термической деструкции ПС от температуры. Среди низкокипящих газов, помимо указанных на рис. 1, б, обнаруживаются следы этана. В таб-

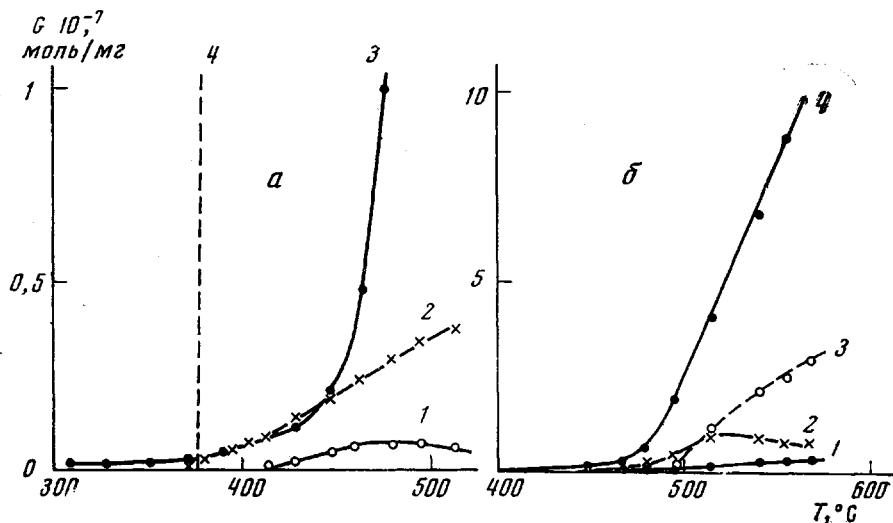


Рис. 1. Зависимость выхода  $G$  жидких (а) и газообразных продуктов термической деструкции ПС (б) от температуры:  
а: 1 — этилбензол; 2 — толуол; 3 — бензол; 4 — стирол; б: 1 — метан; 2 — этилен; 3 — ацетилен; 4 — водород

лице приведены данные по относительному составу продуктов пиролиза при различных температурах.

Использование высокочувствительных ионизационных детекторов позволило выяснить некоторые важные детали термической деструкции ПС. При сравнительно невысоких температурах (300° и выше) единственными продуктами пиролиза являются бензол и толуол. Отщепление от полимерной цепи фенильных радикалов, приводящих к образованию бензола, сопровождается образованием макрорадикалов, не претерпевающих еще цепного распада при этих температурах. Часть макрорадикалов может быть подвержена изомеризации, по-видимому, сравнительно активной при невысоких температурах, по механизму, предложенному в [9]. В результате этого образуются метильные радикалы, взаимодействие которых с фенильными радикалами приводит к толуолу. Относительно интенсивный характер указанной реакции изомеризации подтверждается тем, что выходы бензола и толуола одинаковы до 440° (рис. 1).

Характер термической деструкции ПС в этой температурной области вполне может соответствовать стадии разрыва «слабых» связей, статисти-

чески распределенных в полимерной цепи. Оценка концентрации таких «слабых» связей по суммарному выходу фенильных радикалов дает  $\sim 1,5$  связи на  $10^4$  мономерных звеньев, что согласуется с данными, полученными в [10]. В пользу статистического распределения по цепи «слабых» связей свидетельствует и тот факт, что выход бензола и толуола практически не меняется вплоть до появления среди продуктов деструкции мономера (стирола).

Относительный состав продуктов термической деструкции ПС

T, °C	Состав, вес. %					T, °C	Состав, вес. %				
	газы	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		газы	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
380	—	3,60	4,00	—	92,40	448	0,01	0,16	0,18	0,04	99,61
390	—	0,50	0,59	—	98,91	463	0,02	0,38	0,21	0,06	99,33
395	—	0,32	0,37	—	99,31	480	0,07	1,00	0,28	0,07	98,58
405	—	0,15	0,19	—	99,66	495	0,15	1,64	0,29	0,06	97,86
413	—	0,12	0,14	0,01	99,73	514	0,70	2,28	0,33	0,05	96,64
429	—	0,08	0,13	0,02	99,77						

Образование стирола начинается при  $375^\circ$ , что свидетельствует о начале новой стадии деструкции — собственно деполимеризации, которая бурно развивается, выход мономера резко растет, достигая при  $430^\circ$  практически 100%.

В условиях настоящей работы газы (водород, этилен и метан) появляются среди продуктов пиролиза только при  $440^\circ$  (рис. 1, б), т. е. после того, как деполимеризация цепи ПС прошла нацело. Одновременно начинает уменьшаться выход стирола (таблица). Это указывает на то, что низкокипящие газы должны являться вторичными продуктами деструкции самого мономера. Именно разложением мономера должен быть обусловлен резкий рост выхода бензола при той же температуре (рис. 1).

В области  $500^\circ$  среди низкокипящих газов появляется ацетилен, непрерывно обнаруживаемый среди продуктов термической деструкции ПС [4, 7, 9]. Ацетилен также является вторичным продуктом деструкции мономера. Частично его образование идет за счет этилена, кривая выхода которого в этой температурной области проходит через максимум. Аналогичным образом меняется с температурой и выход этилбензола. Образование этого продукта деструкции, согласно [9], обусловлено взаимодействием фенильного радикала с этиленом и последующей рекомбинацией с активным водородом (некоторое различие температур начала выхода этилена и этилбензола может быть объяснено более низкой чувствительностью пламенно-ионизационного детектора). Подобный характер зависимости выхода от температуры наблюдался и ранее как для этилена [7], так и для этилбензола [2], но в более высокотемпературной области ( $800$ – $850^\circ$ ). Несоответствие этих характерных областей температур деструкции может быть, в известной степени, объяснено более строгим температурным режимом пиролиза, обеспечиваемым в настоящей работе.

Отличительной особенностью протекания термической деструкции ПС в данных условиях является ее сугубо цепной характер с практически 100%-ным выходом мономера, получаемым при сравнительно невысоких температурах. Мономер выходит количественно в области  $400^\circ$ , достигая 100%-ного выхода в сравнительно узком интервале ( $55^\circ$ ), после чего его выход начинает убывать вследствие нарастающей с температурой роли вторичных реакций.

Метод ПГХ, обладая достоинствами собственно хроматографического характера, при условии получения полного материального баланса продуктов деструкции должен заключать в себе и черты метода термогравиметрического анализа. В данной работе достигнут материальный баланс продуктов пиролиза ПС. Поэтому была предпринята попытка оценить кинетические параметры термической деструкции ПС на основании данных, полученных в динамических условиях нагревания образца. При использовании метода ПГХ имелись лишь единичные случаи оценки кинетических параметров [9, 11, 12], причем все на основе результатов, полученных в статических условиях.

При различных значениях температуры был рассчитан материальный баланс продуктов деструкции, определен относительный остаточный вес  $W$ , кривая зависимости которого от температуры (рис. 2) и должна представлять собой, в сущности, термогравиметрическую кривую. Полученная кривая действительно идентична типичным термогравиметрическим кривым для ПС [3, 13] как по температурной области, так и по ширине температурного интервала, в котором происходит деструкция полимера.

Для использованного в работе импульсного нагрева нити характерно, что время роста температуры до максимальной является функцией параметров разрядной цепи, меняясь, как уже указывалось, в небольших пределах относительно 0,5 сек. Разрядные процессы обусловливают и высокую скорость нагревания нити ( $\sim 1000$  град/сек). Фактор высокой и воспроизведимой скорости нагрева, а также применение тонкого и равномерного слоя полимерного вещества, наличие большой площади контакта образца с поверхностью нагрева и вытекающий отсюда высокий коэффициент теплопередачи образцу обеспечивают строгий температурный режим пиролиза в условиях, принятых в работе.

Установленный цепной характер деструкции (полной деполимеризации до мономера) позволяет для расчета кинетических параметров полагать порядок реакции термической деструкции равным единице.

Применение для расчета к полученной кривой (рис. 2) наиболее употребительного интегрального метода Котса — Редфера [14] приводит к полной энергии активации  $E=64,3$  ккал/моль в области значений конверсии 0,2—0,9. Начальным степеням конверсии соответствует большее значение  $E$ , что должно быть обусловлено особенностями МВР использованного ПС. Метод, основанный на оценке параметров в точке перегиба термогравиметрической кривой [15], дает  $E=66,3$  ккал/моль.

Согласно данным исследования термической деструкции ПС в вакууме [16], деструкция ПС протекает по механизму промежуточного типа между механизмом деструкции с разрывом макромолекулы по закону случая и цепным механизмом деструкции со 100%-ным выходом мономера. Промежуточное значение, соответственно, имеет и выход мономера (42%). Это объясняется важной ролью, которую играет в механизме деструкции ПС стадия передачи цепи, сопровождающаяся переносом атома водорода от полимерной цепи к свободному радикалу, образовавшемуся в той же или другой цепи, что препятствует чисто цепному распаду последнего.

При использовании метода ПГХ ход процесса деструкции полимера контролируется скоростью нагрева нити и кинетикой теплопередачи образцу [17]. По-видимому, именно высокая скорость нагревания и, как след-

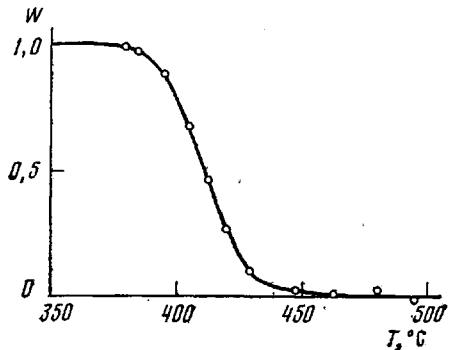


Рис. 2. Изменение относительного остаточного веса ПС с температурой

ствие применения микронавесок полимера, высокий коэффициент теплопередачи способствуют в значительной степени снижению эффективности стадии передачи цепи в механизме деструкции ПС. Низкоэнергетическая реакция передачи цепи ( $E \leq 7$  ккал/моль [18]) должна протекать активно в условиях локального дефицита энергии. Понижению эффективности передачи цепи в известной мере может содействовать и быстрое удаление осколков цепи из полимерной массы потоком газа-носителя. Понижение роли передачи цепи, вероятно, должно также определяться более совершенной реализацией стадии инициирования разложения полимера.

При понижении эффективности стадии передачи цепи механизм деструкции ПС принципиально не должен отличаться от механизма разложения родственного полимера — поли- $\alpha$ -метилстирола, термическая деструкция которого детально изучена [19]. При этом было установлено, что полимер деструктирует по цепному механизму с инициированием по закону случая, причем найденная величина энергии активации процесса деструкции поли- $\alpha$ -метилстирола составляет 65 ккал/моль.

Как видно, такое же значение имеет энергия активации деструкции ПС (65,3 ккал/моль), определенная как средняя величина из данных оценки  $E$ , произведенной двумя методами.

Естественно, что для более полной характеристики механизма деструкции ПС дополнительно требуется изучение зависимости скорости деструкции и изменения молекулярного веса полимера от глубины деструкции в изотермических условиях. Если первое из указанных дополнительных исследований вполне осуществимо при использовании метода ПГХ, то для проведения второго необходимо довольно искусное моделирование условий термической деструкции, проводимой в хроматографическом режиме, как например примененное в [20].

При рассмотрении зависимости энергии активации термической деструкции от размера полимерной молекулы было показано [21], что для больших молекул, длина которых превосходит длину кинетической цепи деполимеризации, полная энергия активации процесса деструкции складывается из энергий активации отдельных стадий процесса:  $E = 0,5E_1 + E_2 - 0,5E_3$ , где индекс 1 относится к стадии инициирования — образованию радикалов; 2 — к стадии развития цепи — собственно деполимеризации; 3 — к стадии обрыва цепи. Слагаемое  $E_2$  определяется, как сумма энергии активации реакции полимеризации (для стирола равной 6,5 ккал/моль [21]) и теплового эффекта полимеризации (17,1 ккал/моль [22]). По значению  $E$ , определенному в данной работе, и величине  $E_2$  можно оценить значение энергии диссоциации связи С—С, необходимой для образования двух радикалов из полимерной цепи:  $E_{C-C} = E_1 - E_3 = 2(E - E_2)$ . Значение энергии диссоциации связи С—С оказывается равным 83,4 ккал/моль, что вполне соответствует современным оценкам ее иными методами.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
11 II 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Schneider, Makromolek. Chem., 125, 201, 1969.
2. C. N. Cascaval, C. Vasile, I. A. Schneider, Makromolek. Chem., 131, 55, 1970.
3. В. С. Панков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А10, 1204, 1968; 8, 80, 1966.
4. F. A. Lehmann, G. M. Brauer, Analyt. Chem., 33, 673, 1961.
5. G. J. Knight, J. Polymer Sci., B5, 855, 1967.
6. D. Noffz, W. Benz, W. Pfab, Z. analyt. Chem., 235, 121, 1968.
7. П. Дриеновский, Collect. Czechosl. Chem. Com., 31, 2278, 1966.
8. S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, J. Chromatogr. Sci., 7, 250, 1969.
9. O. Kysel, Chem. zvesti, 19, 490, 1965.
10. G. G. Cameron, G. P. Kerr, Europ. Polymer J., 4, 709, 1968.
11. G. Bagby, R. S. Lehrle, J. C. Robb, Polymer, 10, 683, 1969.

12. Н. А. Николаева, Б. Г. Беленький, Н. А. Глухов, Ю. В. Журавлев, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., A12, 2625, 1970.
  13. J. R. MacCallum, J. Tanner, D. H. Richards, Europ. Polymer J., 6, 1041, 1970.
  14. A. W. Coats, J. P. Redfern, Nature, 201, 68, 1964.
  15. R. M. Fuoss, I. O. Salyer, H. S. Wilson, J. Polymer Sci., A2, 3147, 1964.
  16. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
  17. F. Farré-Rius, G. Guiochon, Analyt. Chem., 40, 998, 1968.
  18. D. H. Richards, D. A. Salter, Polymer, 8, 153, 1967.
  19. D. W. Brown, L. A. Wall, J. Phys. Chem., 62, 848, 1958.
  20. G. Bagby, R. S. Lehrle, J. C. Robb, Makromolek. Chem., 119, 122, 1968.
  21. R. Simha, L. A. Wall, J. Phys. Chem., 56, 707, 1952.
  22. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 81.
-