

УДК 541.64:536.4

**О РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПРИРОДЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

*Задорина Е. Н., Вишневский Г. Е., Зеленев Ю. В.*

Предложена трактовка термической деструкции как своеобразного процесса физико-химической релаксации. Введен новый параметр — время релаксации терморазложения — и показано его изменение с увеличением скорости нагревания образцов. Предложена формула, определяющая связь температуры начала термодеструкции со скоростью нагревания.

При изучении свойств полимеров важно знать особенности их строения, степень ближнего порядка и характер взаимосвязи этих факторов, которые существенно влияют на все физические свойства полимерных материалов. Надмолекулярная организация полимеров, находящихся в разных физических состояниях, во многом определяет свойства полимера в блоке [1]. Существование надмолекулярной организации в полимерных системах определяет, во-первых, многоступенчатость их структурной организации, во-вторых, относительную автономность отдельных уровней. Одной из основных характеристик полимеров разных классов является их молекулярная подвижность. Свое непосредственное выражение она находит в отклике полимерной системы на внешнее воздействие. В настоящее время данные комплексного исследования релаксационных свойств полимеров различными физическими методами позволяют считать их сложными системами, состоящими из ряда подсистем. В зависимости от вида подсистемы (микроблоки, сегменты, атомные группы) отклик на внешнее воздействие будет характеризоваться тем или иным временем запаздывания  $\tau_r$ , сама же полимерная система при этом будет обладать набором, или спектром,  $\tau_r$ .

Одним из видов внешнего воздействия на полимеры является высокоскоростное нагревание, приводящее к термической деструкции, или распаду вещества. Наличие в полимерной системе относительно автономных подсистем позволяет предположить, что термическое разложение полимера должно быть обусловлено молекулярной подвижностью разных кинетических единиц. Анализ результатов исследований последних лет позволяет связать радикальные процессы термической деструкции полимеров в твердом состоянии с их молекулярной подвижностью. Основными фактами, подтверждающими молекулярно-кинетический характер термодеструкции, являются следующие.

1. В твердом полимере реакция термодеструкции происходит при более высоких температурах, чем в расплаве или растворе того же полимера [2]. Это объясняется существованием так называемого «эффекта клетки»: вследствие пространственно-временных затруднений вероятность рекомбинации макрорадикалов в твердом полимере (при той же температуре, когда расплав уже деструктирует) выше, чем вероятность диффузии их за пределы клетки.

2. Для реакции распада полимера в твердом состоянии, как и для других процессов, связанных с молекулярной подвижностью [3], характерны аномально высокие значения кинетических параметров в уравнении Аррениуса. Это связано с тем, что сегменты макромолекулы образуют за счет межмолекулярного взаимодействия пространственно-неоднородное поле, вследствие чего возникают определенные энергетически выгодные взаимные ориентации частиц в клетке, как правило, отличные от ориентации, необходимой для реакции [4].

3. Перемещение свободной валентности по эстафетному механизму [5].

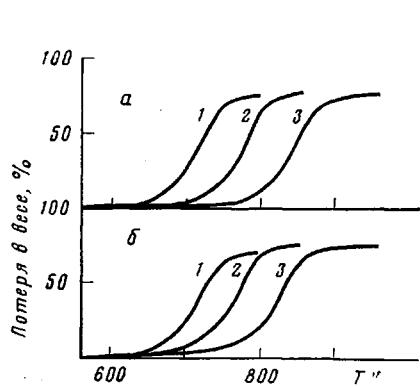


Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ ПК некристаллического (а) и со степенью кристалличности 30% (б) при скорости нагревания 0,083 (1); 0,67 (2) и 5,33 К/с (3)

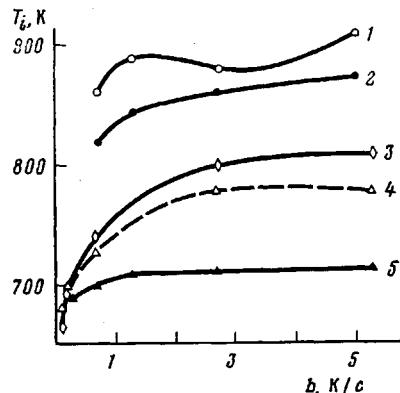


Рис. 2. Зависимость температуры начала термодеструкции от скорости нагревания для ПМ-1 (1), Ниплона-2 (2), ПК некристаллического (3), ПК со степенью кристалличности 30% (4) и ЛБС-1 (5)

4. Существование предельной степени разложения при данных параметрах процесса. Для достижения нового значения степени разложения необходимо изменить хотя бы один параметр процесса, например, скорость нагревания [6].

5. Структурная неоднородность полимера, наличие в нем набора относительно независимых подсистем, приводит к проявлению так называемой полихроматической кинетики, которая описывается спектром констант скоростей и энергий активации [7].

Многие явления, имеющие место в полимерных системах и связанные с протеканием молекулярно-кинетических процессов, являются релаксационными. Между различными процессами релаксации имеется связь, одна из форм которой проявляется в совпадении отдельных участков релаксационных спектров, что обнаруживается различными методами релаксационной спектрометрии (например, динамическим механическим, диэлектрическим и термодеполяризационным [3]). Важнейшим признаком релаксационного характера любого физико-химического процесса является изменение состояния полимера со временем, обусловленное установлением в нем статистического равновесия. Кроме того, для релаксационных процессов характерно уменьшение скорости их протекания со временем и зависимость их основных величин от скорости внешнего воздействия.

При термическом разложении полимеров наблюдается тенденция завершения процесса при данной степени разложения, причем такое «запределивание» терморазложения имеет место как в изотермических условиях, так и при программируированном линейном нагревании. Кинетика термодеструкции удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением вида

$$dc/dt = k_0 \cdot \exp(-E/RT) c^n,$$

а в условиях линейного нагревания со скоростью  $b = \frac{dT}{dt} = \text{const}$  — уравнением

$$dc/dt = k_0 \cdot \exp(-E/Rbt) c^n$$

Для конкретного механизма терморазложения в данных условиях скорость  $dc/dt$  будет уменьшаться со временем  $t$ . Термическая деструкция полимеров разных классов (некристаллических и кристаллических) связана с их молекулярной подвижностью [4]. С увеличением скорости нагревания образца полимера происходит сдвиг температурно-временных характеристик термодеструкции в область высоких температур, что сви-

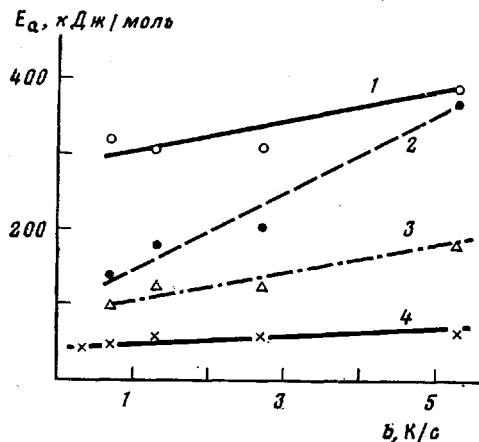


Рис. 3. Зависимость энергии активации термодеструкции от скорости нагревания для ПМ-1 (1), Ниплона-2 (2), Ниплона-1 (3) и ЛБС-1 (4)

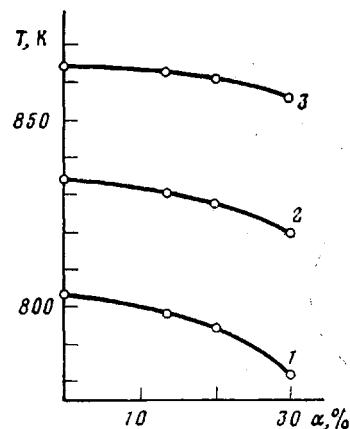


Рис. 4. Зависимость температурно-временных характеристик  $T_i$  (1),  $T_n$  (2) и  $T_f$  (3) термодеструкции ПК от степени кристалличности  $\alpha$

действует о ее релаксационном характере (рис. 1). При этом должна проявляться зависимость энергии активации термического разложения от скорости нарастания температуры. Однако в специальной литературе об этом имеются весьма противоречивые сведения. Например, указывается, что энергия активации терморазложения остается постоянной при разных скоростях нагревания [8] или что скорость нагревания не оказывает существенного влияния на кинетику термодеструкции. В работах [9, 10] изучено влияние скорости нагревания на величину энергии активации, однако полученные результаты неоднозначны. Наконец, автор работы [11] указывает на существование спектра энергий активации.

Исследования особенностей процесса термической деструкции проводили для термостойких полимеров разных классов на образцах в виде пленок (образцы 1, 2) и порошков (образцы 3–5).

Образец 1 – поликарбонат (ПК) на основе дифенилолпропана с  $M=125\,000$ . Пленка была изготовлена методом полива<sup>1</sup>. Степень кристалличности, определенная методом рентгеноструктурного анализа на приборе УРС-50ИМ, имела следующие значения: 0 (некристаллический образец); 13,5; 20 и 30%. Толщина пленки составляла  $20\pm1,5$  мкм. Образец 2 – полимид ПМ-1 марки Б, ТУ 6-05-1491-72, толщина пленки  $100\pm10$  мкм. Образец 3 – полиоксадиазол ниплон-1 (ТУ 6-05-998-75)<sup>2</sup>. Образец 4 – полибензоксазол ниплон-2 (ТУ 6-05-1001-75)<sup>2</sup>. Образец 5 – резольная смола марки ЛБС-1 (ГОСТ 901-78), отверженная при 433 К в течение 1 ч; размер фракции до 0,25 мм; выделена методом ситового анализа.

Исследование проводили методом ТГА в динамической инертной атмосфере ( $N_2$ ) на приборе марки TGS-1 фирмы «Perkin-Elmer». Скорость нагревания образцов варьировали от 0,083 до 5,33 К/с. В качестве температурно-временных характеристик были выбраны температуры начала ( $T_i$ ) и конца ( $T_f$ ) терморазложения, а также температура точки перегиба кривой ТГА  $T_n$ .

<sup>1</sup> Образцы пленок были изготовлены А. М. Тараковым.

<sup>2</sup> Образцы были предоставлены С. Н. Никоновой.

Для всех исследованных полимеров наблюдалась зависимость температурно-временных характеристик термодеструкции от скорости нагревания (рис. 2). Отчетливо видно, что скорость нагревания влияет на  $T_i$ , однако такая зависимость оказывается неоднозначной. Так, для ПК, полиоксациазола и смолы ЛБС-1 значения температурно-временных характеристик асимптотически приближались к некоторой предельной величине, а для полииамида явного предельного значения температурно-временных характеристик не наблюдалось. В то же время для полибензоксазола зависимость  $T_i$  и  $T_f$  от скорости нагревания носила экстремальный

**Основные температурно-временные характеристики и кинетические параметры термодеструкции некоторых полимеров**

Полимер	$b$ , К/с	Характеристические температуры термодеструкции, К			$E_a$ , кДж/моль	$k_0$ , с <sup>-1</sup>	$n$
		$T_i$	$T_p$	$T_f$			
ПК некристаллический	0,08	667	715	752	152	$4,8 \cdot 10^4$	1,50
	0,17	693	741	770	159	$3,2 \cdot 10^8$	1,06
	0,67	738	783	807	202	$3,5 \cdot 10^{11}$	1,03
	2,67	801	840	865	259	$1,1 \cdot 10^{13}$	1,19
	5,33	808	851	870	238	$1,6 \cdot 10^{14}$	1,01
ПК со степенью кристалличности 30%	0,08	678	729	752	186	$3,7 \cdot 10^{11}$	1,01
	0,17	696	743	776	150	$2,1 \cdot 10^8$	1,09
	0,67	729	775	803	177	$3,0 \cdot 10^{10}$	1,11
	2,67	781	827	856	198	$2,5 \cdot 10^{11}$	1,11
	5,33	782	830	858	195	$2,2 \cdot 10^{12}$	1,07
ПМ-1	0,67	862	903	943	319	$3,5 \cdot 10^5$	2,50
	1,33	891	932	969	305	$4,8 \cdot 10^7$	2,10
	2,67	881	923	959	312	$1,6 \cdot 10^9$	1,80
	5,33	909	945	980	388	$8,2 \cdot 10^9$	2,10
Ниплон-1	0,67	746	789	822	103	1,7	2,70
	1,33	778	816	847	129	6,0	2,90
	2,67	783	824	849	126	47,1	2,60
	5,33	800	829	852	179	$4,1 \cdot 10^2$	2,90
Ниплон-2	0,67	818	903	988	138	15,8	2,30
	1,33	844	916	1008	180	61,9	2,75
	2,67	859	929	1020	191	$3,1 \cdot 10^2$	2,70
	5,33	872	913	996	369	$1,4 \cdot 10^3$	4,80
ЛБС-1	0,33	689	848	947	47	9,3	1,10
	0,67	700	849	947	57	9,3	1,10
	1,33	708	865	992	59	18,8	1,10
	2,67	708	868	991	60	45,0	1,10
	5,33	712	895	1011	67	$1,2 \cdot 10^2$	1,50

характер, что может быть связано с завершением процессов циклизации, которые при увеличении скорости нагревания смещаются в область повышенных температур.

По исходным кривым ТГА для точек перегиба были вычислены [12] значения энергии активации и других кинетических параметров (таблица), удовлетворительно описывающие полученные зависимости в исследуемом диапазоне температур. Для всех изученных полимеров установлена зависимость энергии активации термической деструкции и других кинетических параметров этого процесса от скорости нагревания. В первом приближении зависимость энергии активации термодеструкции от скорости нагревания аппроксимировали прямой (рис. 3).

При исследовании пленок ряда частично-кристаллических полимеров было обнаружено явление, которое также связано с релаксационным характером терморазложения. Из рис. 1 видно, что сдвиг динамических кривых ТГА по мере увеличения скорости нагревания неодинаков для частично-кристаллических и некристаллических образцов полимеров. Поэтому для ПК-пленок установлена зависимость температурно-временных характеристик термодеструкции от степени их кристалличности при данной скорости нагревания. Как видно из рис. 4, при нагревании со скоростью 2,7 К/с с увеличением степени кристалличности термостойкость образцов уменьшается. Поскольку температурно-временные характеристики ПК-пленок различной степени кристалличности по-разному зависели от скорости нагревания, была изучена зависимость разности температур начала терморазложения и других температурно-временных характеристик некристаллической ПК-пленки и пленки со степенью кристалличности 30% от скорости нагревания (рис. 5). При этом оказалось, что с увеличением скорости нагревания происходит инверсия температурно-временных характеристик процесса термодеструкции. При скоростях нагревания до 0,25 К/с более термостойкими оказываются частично-кристаллические образцы, а с увеличением скорости нагревания некристаллические пленки начинают превосходить их по термостойкости (аналогичное явление наблюдалось для частично-кристаллических и некристаллических ПЭТФ-пленок).

Полученные экспериментальные результаты позволяют считать, что связанная с молекулярной подвижностью полимеров термическая деструкция может трактоваться как своеобразный процесс физико-химической релаксации. Действительно, смещение температурно-временных характеристик термодеструкции в сторону высоких температур объясняется ограничением подвижности релаксаторов больших размеров (элементов молекулярной и надмолекулярной структуры). Аналогичный процесс проявляется также и в случае механического стеклования полимеров при повышении частоты или при увеличении приложенной к образцу нагрузки. Ограничение подвижности релаксирующих элементов приводит к затруднению молекулярной перестройки в полимерах. Это приводит к тому, что во время акта химической реакции не реализуется активированный комплекс энергетически выгодного строения, в результате чего процесс идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии [4]. При проведении экспериментальных исследований это проявляется в увеличении эффективного значения энергии активации процесса термической деструкции.

Затруднение молекулярной подвижности с увеличением скорости нагревания должно сказаться и на термораспаде некристаллических и частично-кристаллических полимеров. В частично-кристаллических полимерах, в отличие от некристаллических, у которых имеет место статистическое распределение примесей в объеме образца, наблюдается выделение низкомолекулярных веществ, макромолекул нерегулярного строения и дефектных участков цепей на границы надмолекулярных образований [13]. В изотермических условиях и при низких скоростях нагревания термостойкость кристаллических образцов выше, чем некристаллических, что подтверждается для исследованных нами полимеров экспериментально. Это может быть связано с тем, что кристаллическая структура полимера препятствует образованию оптимальной конфигурации активированного комплекса [14]. Стабильность полимеров в значительной степени обусловлена степенью их молекулярной упорядоченности в твердом состоянии [14]. При повышении скорости нагревания подвижность структурных элементов некристаллических и частично-кристаллических полимеров будет «замораживаться» примерно в одинаковой степени и, следовательно, их термостойкость должна уравниваться. Однако при этом может сохраняться подвижность на границах надмолекулярных образований в кристал-

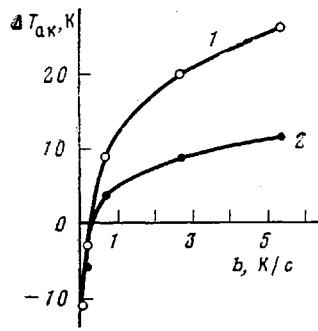


Рис. 5. Влияние скорости нагревания на разность  $\Delta T_{\text{ак}}$  температурно-временных характеристик  $T_i$  (1) и  $T_f$  (2) термодеструкции ПК некристаллического и со степенью кристалличности 30%

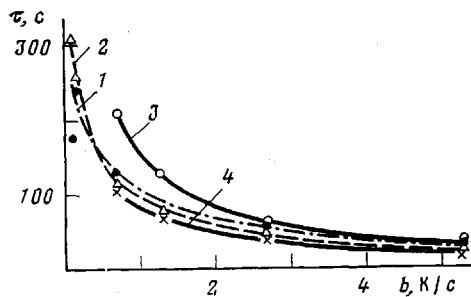


Рис. 6. Зависимость времени релаксации термодеструкции от скорости нагревания для ПК аморфного (1) и со степенью кристалличности 30% (2), а также для ПМ-1 (3) и Ниппона-1 (4)

лическом полимере [13]. Кроме того, наличие примесных зон может приводить к инициированию и интенсификации процесса термодеструкции, так как в полимерах химические реакции локализуются в основном в межсферолитных слоях [14].

Подход к термической деструкции полимеров как к релаксационному процессу дает основание для введения новой переменной — времени релаксации процесса термодеструкции, т. е. отношения разности температур начала термодеструкции при данной скорости нагревания и в изотермических условиях к скорости нагревания

$$\tau = \frac{T_i - T_{iu}}{b}$$

Из представленной на рис. 6 зависимости видно, что увеличение скорости нагревания приводит к увеличению эффективной жесткости полимерной системы и к уменьшению времени релаксации, а значит, к выключению более крупных релаксаторов, обладающих большими характеристическими временами. Связь температуры начала термодеструкции со скоростью нагревания определяется соотношением вида

$$1/T_i = A - B \lg b (A, B = \text{const}),$$

которое по форме аналогично использующимся при изучении структурного [15] и механического [16] стеклования, а также радиотермолюминесценции [17, 18].

Подход к термической деструкции как к релаксационному процессу позволяет сделать некоторые заключения относительно вопроса о существовании (или отсутствии) предельной (граничной) температуры терморазложения. В определенном диапазоне скоростей нагревания, где процесс термодеструкции определяется подвижностью элементов структуры с характерными временами релаксации  $10^1 - 10^3$  с, могло бы иметь место предельное значение температуры начала терморазложения  $T_{i\text{пр}}$ . Однако при дальнейшем повышении скорости нагревания процесс может перейти на качественно новый уровень: движение микроблоков надмолекулярной структуры будет полностью заторможено, и на первый план выступит сегментальная подвижность. При этом изменится величина характерных времен релаксации. Новому качественному состоянию процесса будет соответствовать большее значение температуры начала термодеструкции  $T_{i\text{пр}}$ . Таким образом, рассмотрение термической деструкции полимеров в качестве релаксационного процесса позволяет прогнозировать значения (и их изменения) такой важной характеристики полимеров, как температура начала их терморазложения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Механизмы релаксационных процессов в полимерах.— Механика полимеров, 1975, № 1, с. 107.
2. Долгоплоск Б. А., Ерусалимский Б. Л., Миловская Е. Б., Белоносовская Г. П. Эффект клетки и термостабильность полимеров.— Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 4, с. 783.
3. Людскаков В. Г., Васильев Т. А., Зеленев Ю. В. Изучение релаксационных переходов в полярных полимерах методом термодеполяризации.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 161.
4. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е. Некоторые кинетические особенности радикальных и ионных реакций в твердых полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2122.
5. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. О кинетике гибели перекисных радикалов при низкотемпературном окислении полипропилена.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
6. Schneider J. A., Hurduk N. Thermischer Abbau von linearen Polymeren unter nicht isothermen Bedingungen.— Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 2, S. 547.
7. Лебедев Я. С., Белькова Л. П., Гапонова И. С., Гринберг О. Я. Кинетика элементарных реакций в органических твердых телах.— В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций.— М.: Наука, 1973, с. 80.
8. Геворкян Э. Т., Баркова Л. В., Геворкян Г. Х. Определение энергии активации термического разложения полимеров с помощью ЭВМ.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1627.
9. Baker R. R. Thermal Decomposition of Cellulose.— J. Therm. Anal., 1975, v. 8, № 1, p. 163.
10. Vo Van K., Malhotra S. L., Blanchard L. P. Kinetics of the Decomposition of Polyoxypolyene Glycols by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis.— J. Macromolec. Chem. A, 1974, v. 8, № 5, p. 843.
11. Толкачев В. А. О гибели свободных радикалов в облученных органических кристаллах.— Химия высоких энергий, 1970, т. 4, № 4, с. 322.
12. Склляр М. Г., Шустиков В. И., Вирозуб И. В. Исследование кинетики термического разложения углей.— Химия твердого топлива, 1968, № 3, с. 22.
13. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1967, 232 с.
14. Заиков Г. Е. Кинетическое изучение деструкции и стабилизации полимеров.— Успехи химии, 1975, т. 44, № 10, с. 1805.
15. Бартенев Г. М., Лукьянов И. А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации.— Ж. физ. химии, 1955, т. 29, № 8, с. 1486.
16. Бартенев Г. М., Зайцева В. Д. Механическое стеклование и энергия активации каучукоподобных полимеров.— Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1309.
17. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. О связи между коэффициентом морозостойкости и максимумом механических потерь каучукоподобных полимеров при многократных деформациях в области стеклования.— Каучук и резина, 1960, № 8, с. 22.
18. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Радиотермолюминесценция органических соединений.— Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 1, с. 134.

Московский авиационный  
институт им. С. Орджоникидзе  
Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
24.III.1980

## ON THE RELAXATIONAL NATURE OF PROCESSES OF THERMAL DEGRADATION OF POLYMERS

Zadorina Ye. N., Vishnevskii G. Ye., Zelenov Yu. V.

### Summary

The interpretation of the process of thermal degradation as of particular process of physico-chemical relaxation is proposed. The new parameter — relaxation time of thermodecay process is introduced, and its change with increasing of the rate of samples heating is shown. The expression for the relation between the temperature of thermal degradation beginning and rate of heating is proposed.