

УДК 541.64:536.4

**О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ**

*Митвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В.,
Слонимский Г. Л., Коршак В. В.*

Развита расчетная схема для оценки температуры, при которой начинается интенсивная термическая деструкция полимеров. Расчет проводится на основе данных о строении повторяющегося звена полимера или его концевых групп. Показана роль химических связей и межмолекулярного взаимодействия в устойчивости полимера к термическому воздействию и дана количественная оценка влияния различных атомов и атомных групп на термостойкость полимера.

Будем рассматривать характеристику термостойкости, определяемую с помощью термогравиметрического анализа. Как известно, для большинства полимеров термогравиметрические кривые имеют вид, схематически изображенный на рис. 1. При оценке термостойкости полимера будем использовать температуру термодеструкции T_d , определенную по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой (рис. 1).

Проведенные нами опыты показали, что в случае термической деструкции константа скорости реакции имеет характерную температурную зависимость, резко увеличиваясь с ростом температуры. На рис. 2 в качестве примера представлены температурные зависимости констант скоростей термической деструкции для ряда полиарилатов. Видно, что при некоторых характерных температурах наблюдается катастрофическое увеличение константы скорости и именно при этих температурах начинается интенсивная термическая деструкция. Следовательно, термическая деструкция интенсивно проходит в весьма узком интервале температур, что позволяет условно определить его одной характерной температурой, выбранной внутри данного интервала. Известно, что эта температура несколько зависит от скорости и среды нагревания в условиях термогравиметрического анализа. Поэтому для сравнения температуры деструкции T_d различных полимеров необходимо опыты проводить при одной и той же скорости нагревания и в одинаковой инертной среде.

Анализ многочисленных данных по термостойкости полимеров показывает [1, 2], что между химическим строением полимера и его характерной температурой T_d существует определенная связь, которой в нашей работе мы попытались дать количественную оценку. Для такой оценки мы применили расчетную схему, аналогичную предложенной ранее [3-7] для определения температур стеклования и плавления полимеров

$$T_d = \sum_{i=1}^n \Delta V_i / \sum_{i=1}^n K_i^T \Delta V_i, \quad (1)$$

где ΔV_i — инкремент ван-дер-ваальсового объема каждого из атомов, входящих в повторяющееся звено полимера, K_i^T — параметр для каждого ато-

ма и типа межмолекулярного взаимодействия, связанный с энергией химических связей, распадающихся в процессе деструкции. Как будет видно из дальнейшего (табл. 1), результаты расчета близки к экспериментальным. Прежде, чем уточнить физический смысл параметров K_d^* , приведем несколько общих соображений.

Обычно процесс деструкции рассматривается как кинетический. Однако при деструкции происходит диссоциация химических связей. Представляя повторяющееся звено полимера в виде набора ангармонических осцилляторов, образованных валентно-связанными атомами, будем рассматривать

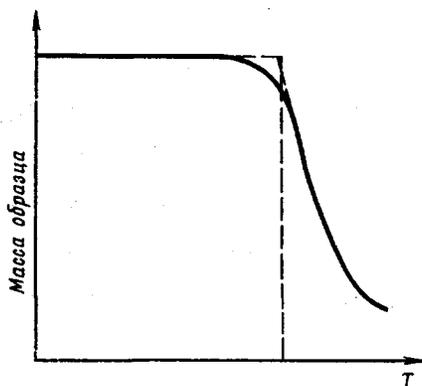


Рис. 1

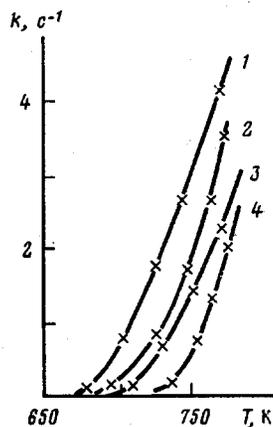


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение термогравиметрической кривой
Рис. 2. Зависимости константы скорости реакции термической деструкции от температуры для полиарилата терефталевой кислоты и фенолфталеина (1) и полисульфонов на основе дифенилпропана (2), фенолфталеина (3) и фенолфлуорена (4)

температуру термодеструкции как критическую температуру, при которой теряется устойчивость ангармонического осциллятора. Поскольку эта температура с термодинамической точки зрения представляет собой температуру фазового перехода первого рода [7], можно попытаться рассмотреть термодеструкцию как процесс, в некоторой степени аналогичный фазовому переходу. Но этот процесс отличается от обычного фазового перехода необратимостью, поскольку из продуктов деструкции (за редким исключением) нельзя вновь получить полимер простым охлаждением.

Заметим, что распад валентной связи происходит в результате роста амплитуды колебаний, обусловленного повышением температуры. Вследствие тепловых флуктуаций такие распады осуществляются в некотором интервале температур и их количество зависит от температуры. Поэтому распад связей, т. е. термодеструкция, должен характеризоваться кинетическими зависимостями. Кинетический характер термодеструкции усиливается возникающими в результате распада валентных связей вторичными химическими реакциями.

В связи с этим перейдем к анализу значений коэффициентов K_d^* и определим с их помощью энергию диссоциации первично распадающихся при деструкции связей.

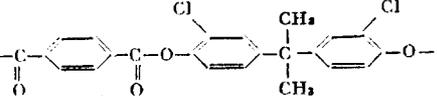
Рассматривая валентно-связанные атомы как систему ангармонических осцилляторов, образующих макромолекулы полимерного тела, можно найти критическую температуру осциллятора, которой будем придавать смысл температуры деструкции T_d .

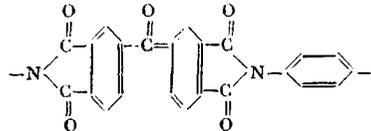
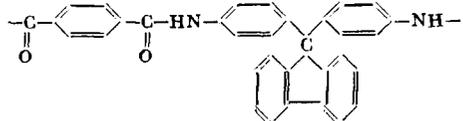
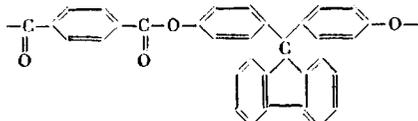
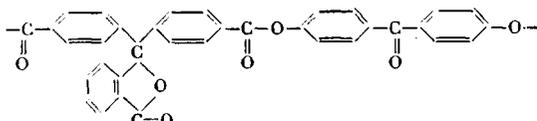
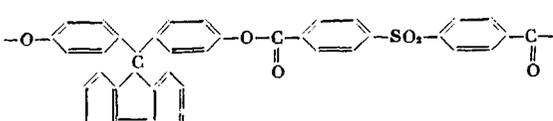
При расчете T_d будем исходить из того, что изменение объема повторяющегося звена, содержащего n атомов, при нагревании складывается из двух частей; из изменения эффективных ван-дер-ваальсовых радиусов

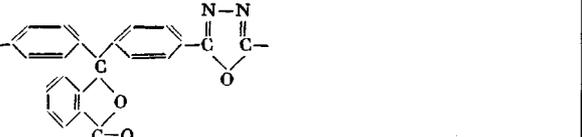
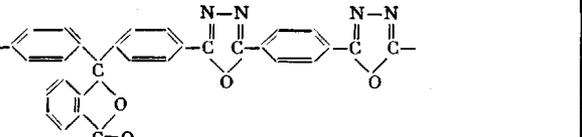
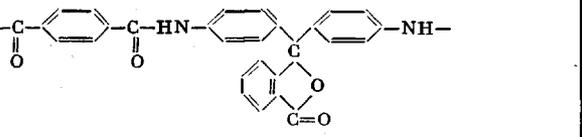
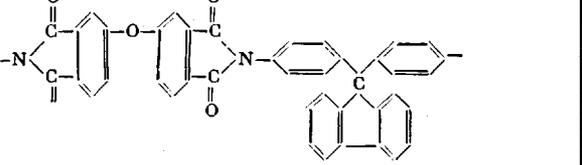
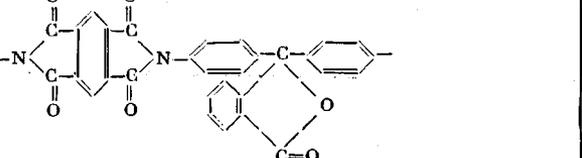
Таблица 1

Химическое строение и температуры начала интенсивной термической деструкции полимеров

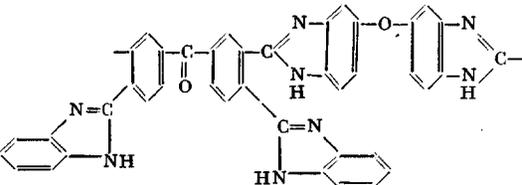
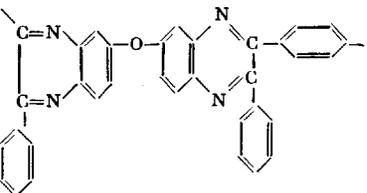
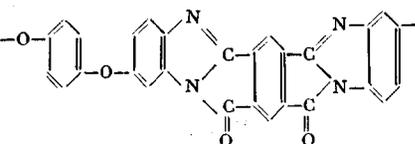
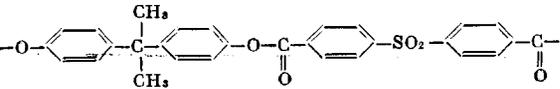
Строение повторяющегося звена полимера	Уравнение для расчета	$\sum_{i=1}^n K_i^T \Delta V_i \times 10^3$, мм ³ ·град	$\sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot 10^3$, мм ³	$T_{Д}^{эксп}$, К	$T_{Д}^{расч}$, К
Разрыв цепи по закону случая					
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$K_C \cdot 26,2 + K_H \cdot 8$	48,6	34,2	713	704
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$	$K_C \cdot 22,2 + K_H \cdot 6 + K_C^d \cdot 17,5 + K_H^d \cdot 6$	76,5	51,5	673	673
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	$K_C \cdot 67,1 + K_H \cdot 20 + K_{\text{NHCO}}^h \cdot 28,55$	190,3	115,6	623	621
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	$K_C \cdot 134,2 + K_H \cdot 40 + K_{\text{NHCO}}^h \cdot 57,1$	190,3	115,6	633	621
$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$K_C \cdot 83,2 + K_C^d \cdot 31,4 + K_H \cdot 16 + K_O^d \cdot 18,5$	190,3	115,6	643	621
		380,6	231,3	593	621
		380,6	231,3	593	621
		380,6	231,3	653	621
		222	149,1	663	672
Деполимеризация					
$-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}}-$	$K_C \cdot 22,0 + K_C^d \cdot 71,9 + K_H \cdot 6 + K_H^d \cdot 10$	177,6	109,9	633	618
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	$K_C \cdot 18,1 + K_C^d \cdot 53,7 + K_H \cdot 4 + K_H^d \cdot 12 + K_O^d \cdot 9,25$	154,3	97,0	623	629

Строение повторяющегося звена полимера	Уравнение для расчета	$\sum_{i=1}^n K_i^T \Delta V_i \times 10^6$, мм ³ ·град	$\sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot 10^3$, мм ³	T _Д эксл., К	T _Д расч., К
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	$K_C \cdot 21,6 + K_C^d \cdot 83,3 + K_H \cdot 4 + K_H^d \cdot 8 + K_O^d \cdot 9,25$	212,9	126,1	563	592
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$K_C \cdot 18,8 + K_F \cdot 38,4$	74,0	57,2	773	773
Деструкция по закону случая с изменением строения боковых групп и основной цепи					
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	$K_C \cdot 22,2 + K_H \cdot 6 + K_C^d \cdot 15,9 + K_N^d \cdot 10,0$	95,0	54,1	570	569
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$K_C \cdot 21,7 + K_H \cdot 6 + K_C^d \cdot 55,3 + K_H^d \cdot 12 + K_{N, \text{H}}^d \cdot 0,9 + K_O^d \cdot 5,85$	161,2	103,7	663	
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$K_C \cdot 23,2 + K_H \cdot 6 + K_{Cl}^d \cdot 19,85$	103,6	49,0	473	473
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$K_C \cdot 25,3 + K_H \cdot 6 + K_{OH}^h \cdot 10,3$	78,0	41,6	533	533
	$K_C \cdot 244,4 + K_C^d \cdot 31,4 + K_O^d \cdot 17,1 + K_{Cl}^d \cdot 39,0$	494,8 494,8 494,8	331,5 331,5 331,5	643 663 683	670 670 670

Строение повторяющегося звена полимера	Уравнение для расчета	$\sum_{i=1}^n K_i \Delta V_i \times 10^6, \text{ Дж}^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot 10^3, \text{ Дж}^{\circ}\text{C}^{-1}$	$T_{\text{эсп}}, \text{ К}$	$T_{\text{расч}}, \text{ К}$
	$K_C \cdot 197,8 + K_C^d \cdot 68,7 + K_H \cdot 20,0 + K_O^d \cdot 29,2 + K_{N, \text{ц}}^d \cdot 1,8$	452,2	317,5	663	702
	$K_C \cdot 345,6 + K_H \cdot 40,0 + K_{\text{NHCO}}^h \cdot 56,5$	587,1	442,1	753	720
	$K_C \cdot 348,5 + K_C^d \cdot 31,4 + K_O^d \cdot 17,1 + K_H \cdot 40,0$	581,1	437	708	752
	$K_C \cdot 419,3 + K_C^d \cdot 71,7 + K_H \cdot 48,0 + K_O^d \cdot 38,0$	790,5	577,1	743	730
	$K_C \cdot 418,5 + K_C^d \cdot 31,4 + K_H \cdot 48,0 + K_O^d \cdot 30,3 + K_S^d \cdot 12,9$	781,9 781,9 781,9	541,1 541,1 541,1	693 683 693	692 692 692

Строение повторяющегося звена полимера	Уравнение для расчета	$\sum_{i=1}^n K_i \Delta V_i \times 10^3$ мм ³ -град	$\sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot 10^3$ мм ³	T _{расч} , К	T _{расч} , К
	$K_C \cdot 110,0 + K_C^d \cdot 43,9 + K_H \cdot 24,0 + K_O^d \cdot 12,6 + K_N^d \cdot 16,0$	293,0 293,0 293,0	206,6 206,6 206,6	733 713 743	705 705 705
	$K_C \cdot 177,6 + K_C^d \cdot 72,1 + K_H \cdot 32,0 + K_O^d \cdot 16,0 + K_{NH}^d \cdot 32,0$	455,4	329,7	713	724
	$K_C \cdot 281,2 + K_H \cdot 32,0 + K_C^d \cdot 15,7 + K_O^d \cdot 9,25 + K_{NHCO}^h \cdot 56,5$	566,1	394,6	683	697
	$K_C \cdot 411,1 + K_C^d \cdot 56,4 + K_H \cdot 44,0 + K_O \cdot 2,1 + K_O^d \cdot 23,4 + K_{NH}^d \cdot 1,8$	721,3	538,8	783	747
	$K_C \cdot 272,6 + K_C^d \cdot 72,1 + K_H \cdot 28,0 + K_O^d \cdot 32,65 + K_{NH}^d \cdot 1,8$	569,4 569,4 569,4	407,1 407,1 407,1	763 753 763	715 715 715

Строение повторяющегося звена полимера	Уравнение для расчета	$\sum_{i=1}^n K_i^T \Delta V_i \times 10^6$, нм ² ·град	$\sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot 10^6$, нм ²	T _{эксп} , К	T _{расч} , К
	$K_C \cdot 337,0 + K_C^d \cdot 56,4 + K_H \cdot 36,0 + K_O^d \cdot 23,4 + K_{NH}^d \cdot 1,8$	616,8 616,8 616,8	454,6 454,6 454,6	778 783 803	737 737 737
	$K_C \cdot 284,1 + K_C^d \cdot 47,1 + K_O^d \cdot 26,3 + K_H^d \cdot 32,0$	532,8 532,8 532,8	389,5 389,5 389,5	728 723 743	731 731 731
	$K_C \cdot 328,4 + K_C^d \cdot 72,1 + K_H \cdot 40,0 + K_O^d \cdot 16,0 + K_O \cdot 2,1 + K_{NH}^d \cdot 32,0$	648,1 648,1 648,1	490,6 490,6 490,6	733 703 728	757 757 757
	$K_C \cdot 421,9 + K_C^d \cdot 50,4 + K_H \cdot 44,0 + K_H^d \cdot 14,0 + K_O \cdot 2,1 + K_{NH}^d \cdot 43,6$	779,4 779,4 779,4	576,0 576,0 576,0	743 733 733	739 739 739
	$K_C \cdot 405,2 + K_C^d \cdot 66,1 + K_H \cdot 40,0 + K_H^d \cdot 14,0 + K_O^d \cdot 18,9 + K_{NH}^d \cdot 43,6 + K_S^d \cdot 12,9$	822,9 822,9 822,9	600,7 600,7 600,7	733 693 743	730 730 730

Строение повторяющегося звена полимера	Уравнение для расчета	$\sum_{i=1}^n K_i \Delta V_i \times 10^{-4}$, мм ³ ·град	$\sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot 10^5$, мм ³	$T_{\text{д}}^{\text{эксп}}$, К	$T_{\text{д}}^{\text{расч}}$, К
	$K_C \cdot 409,3 + K_C^d \cdot 66,1 + K_H \cdot 40,0 + K_H^d \cdot 14,0 + K_O^d \cdot 5,85 + K_O \cdot 2,1 + K_{N \text{ц}}^d \cdot 43,6$	707,9 707,9 707,9	537,3 537,3 537,3	733 763 793	759 759 759
	$K_C \cdot 343,6 + K_C^d \cdot 44,0 + K_H \cdot 40,0 + K_O \cdot 2,1 + K_{N \text{ц}}^d \cdot 23,2$	583,6	452,9	783	776
	$K_C \cdot 273,4 + K_C^d \cdot 53,4 + K_H \cdot 24,0 + K_O \cdot 4,2 + K_O^d \cdot 11,7 + 14,0 \cdot K_{N \text{ц}}^d$	497,6	380,7	793	765
	$K_C \cdot 318,8 + K_C^d \cdot 31,4 + K_H \cdot 44,0 + K_O \cdot 30,3 + K_S^d \cdot 12,9$	657,7 657,7 657,7	437,4 437,4 437,4	663 653 658	665 665 665

Примечание. Если указаны три разных значения $T_{\text{д}}^{\text{эксп}}$, то первое из них определено по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой, второе — по потере массы 5%, а третье — 10%.

(учитывающих как изменение свободного объема, так и изменение самих ван-дер-ваальсовых радиусов) и из изменения длины химических связей.

Тогда

$$\alpha_n = \alpha_x + \alpha_b, \quad (2)$$

где α_n — коэффициент объемного расширения полимера, α_x и α_b — вклады в коэффициент объемного расширения, обусловленные изменением длин химических связей и ван-дер-ваальсовых радиусов соответственно. Ван-дер-ваальсовый объем атома ΔV_i вычисляется по формуле [8]

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R_i^3 - \sum_{j=1}^m \frac{1}{3} \pi h_{ij}^2 (3R_i - h_{ij}) \quad (3)$$

$$h_{ij} = R_i - \frac{R_i^2 + d_{ij}^2 - R_{ij}^2}{2d_{ij}},$$

где R_i и R_{ij} — ван-дер-ваальсовый радиус для рассматриваемого i -го атома, и для m атомов, валентно-связанных с данным атомом, а d_{ij} — длина химической связи между ними.

Полагая, что

$$\Delta V_i(T) = \Delta V_{i0} (1 + \alpha_{V_i} T)$$

$$R_i(T) = R_{i0} (1 + \alpha_{R_i} T)$$

$$R_{ij}(T) = R_{ij0} (1 + \alpha_{R_{ij}} T)$$

$$d_{ij}(T) = d_{ij0} (1 + \alpha_{d_{ij}} T),$$

и принимая во внимание, что $\alpha_{V_i} T \ll 1$, $\alpha_{R_i} T \ll 1$, $\alpha_{R_{ij}} T \ll 1$ и $\alpha_{d_{ij}} T \ll 1$, из выражения (3) путем линеаризации по малым параметрам типа αT получаем

$$\alpha_x = \sum_{i=1}^n \alpha_{x_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\Delta V_{i0}} \sum_{j=1}^m \pi h_{ij0} (2R_{i0} - h_{ij0}) (d_{ij0} + h_{ij0} - R_{i0}) \alpha_{d_{ij}} \quad (4)$$

$$\alpha_b = \sum_{i=1}^n \alpha_{b_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\Delta V_{i0}} \left\{ \left[4\pi R_{i0}^3 - \sum_{j=1}^m \pi h_{ij} R_{i0}^2 \left(2 - \frac{2R_{i0}}{d_{ij0}} + \frac{h_{ij0}}{d_{ij0}} \right) \right] \alpha_{R_i} - \sum_{j=1}^m \pi h_{ij0} (2R_{i0} - h_{ij0}) \frac{R_{i0}^2}{d_{ij0}} \alpha_{R_{ij}} \right\}, \quad (5)$$

где α_{x_i} , α_{b_i} — вклады в α_x и α_b каждого из атомов звена.

На участке температурной зависимости α_n , где α_n не зависит от температуры, согласно работам [9, 10], запишем

$$\alpha_n = \frac{1}{42T_n} + \frac{1}{42T_{пл}}, \quad (6)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления.

Исходя из аддитивности ван-дер-ваальсовых объемов, так же как и в работе [6], с учетом выражения (2) можно записать

$$\frac{1}{T_d} + \frac{1}{T_{пл}} = 42 \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n \Delta V_i} = 42 \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_{x_i} + \alpha_{\beta_i}) \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n \Delta V_i} \quad (7)$$

Так как, согласно работе [6], $\frac{1}{T_{пл}} = 42 \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{\beta_i} \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n \Delta V_i}$, то из соотношения

(6) с учетом выражения (2) следует

$$\frac{1}{T_x} = 42 \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{x_i} \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n \Delta V_i} \quad (8)$$

При этом, согласно работе [11],

$$\alpha_{x_i} = \frac{3R_i \beta}{\gamma^2 d_0} \quad (9)$$

где β — коэффициент ангармонизма, $\beta = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^3 \varphi}{\partial d^3} \Big|_{d_0}$; γ — силовая постоянная, $\gamma = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial d^2}$, φ — потенциал химического взаимодействия. Все величины взяты для i -го и химически связанного атома.

Для оценки энергии диссоциации связей воспользуемся потенциалом Морзе, который широко применяется для этих целей

$$\varphi(d) = E [(e^{-a(d-d_0)} - 1)^2 - 1] \quad (10)$$

где d — расстояние между химически связанными атомами, d_0 — равновесное расстояние, E — энергия диссоциации связей. С учетом выражения (10)

$$\alpha_{x_i} = \frac{3}{4} \cdot \frac{R_i}{ad_0 E} \quad (11)$$

Переходя от соотношения (11) к выражениям (8) и (1), запишем

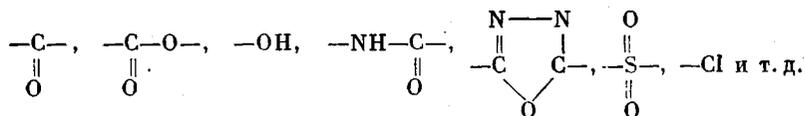
$$K_i \tau = 31,5 \frac{R_i}{(ad_0 E)_i} \quad (12)$$

В случае распада по С—Н-связям значение $d_0 = 10,8$ нм, $E_{ср} = 396$ Дж/моль¹, величина $a = 0,0266$ нм⁻¹.

¹ Величина $E_{ср}$ определена нами согласно работе [12].

При распаде других связей расчет величины a по соотношению (11) приводит к значениям, лежащим в пределах от 0,01–0,04 нм^{-1} .

Поскольку атомы могут входить в состав полярных групп, обладающих специфическим межмолекулярным взаимодействием, то вклад их в термостойкость будет отличен от вклада, вносимого теми же атомами, обладающими лишь обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействием. В нашем случае мы рассматриваем полимеры (табл. 1), содержащие следующие полярные группы:



При расчете T_d по уравнению (1) учет межмолекулярного взаимодействия проведен следующим образом.

Таблица 2

Условные обозначения и численные значения констант K_i^T

Атом или группа	Условное обозначение константы	$K_i^T \cdot 10^3$	Примечание
Углерод	K_C	1,150	—
Углерод	K_C^d	1,920	Действует для атома углерода, входящего в полярную группу
Водород	K_H	2,307	—
Водород	K_H^d	0,556	Действует для атома водорода, входящего в полярную группу
Кислород	K_O	0,058	—
Кислород	K_O^d	1,572	Действует для атома кислорода, входящего в полярную группу
Азот	K_N^d	2,520	Действует для атома азота, входящего в полярную группу
Азот	$K_{N\text{Ц}}^d$	0,411	Действует для атома азота, входящего в состав гетероцикла
Сера	K_S^d	6,300	Действует для атома серы, входящего в состав полярной группы
Фтор	K_F	1,360	—
Хлор	K_{Cl}^d	2,590	Действует для атома хлора, входящего в полярную группу
Водородная связь за счет OH-группы	K_{OH}^h	3,450	Действует при наличии водородной связи за счет OH-группы
Водородная связь за счет NHCO-группы	K_{NHCO}^h	2,200	Действует при наличии водородной связи за счет NHCO-группы

Если атом не входит в состав полярной группы, то его параметр K_i^T обозначим K_i^p и умножим на соответствующий ван-дер-ваальсовый объем. Если же атом входит в состав полярной группы, то его параметр K_i^T обозначим K_i^h или K_i^d (h — водородная связь, d — диполь-дипольное взаимодействие) и умножим только K_i^h или K_i^d на соответствующий ван-дер-ваальсовый объем, т. е. не будем учитывать вклад атома в ван-дер-ваальсовое взаимодействие, как существенно более слабое.

Для расчета параметра K_i^T нами была составлена избыточная система уравнений на основе соотношения (1) на основании экспериментальных данных по термодеструкции полимеров различного химического строе-

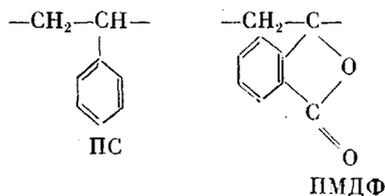
ния². Часть из этих полимеров приведена в табл. 1. Расчет системы производился методом наименьших квадратов на ЭВМ. В результате расчета были определены значения K_i^T , соответствующие каждому атому. Эти значения различны для одних и тех же атомов, входящих в полярные группы, обладающие специфическим взаимодействием (диполь-дипольные и водородные связи), и не входящих в них. В результате для удовлетворительного расчета температур деструкции большого количества полимеров оказалось необходимым ввести значения K_i^T , представленные в табл. 2.

Зная эти значения, можно оценить по формуле (1) температуру начала интенсивной термодеструкции большого количества полимеров.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть на ряде примеров соотношение между всеми характерными температурами полимера — температурой стеклования T_c , температурой плавления $T_{пл}$ и температурой деструкции T_d .

Для большинства изученных полимеров температура деструкции лежит выше температуры стеклования или плавления. Однако в ряде случаев она имеет место и при температурах ниже температуры стеклования или плавления. Последнее обусловлено тем, что устойчивость химической связи сильно зависит от диполь-дипольных и водородных связей, имеющих место в твердом состоянии. Рассмотрим это явление более подробно.

Если при одинаковом скелете основной цепи полимер имеет в своем составе полярные группы, занимающие достаточно большой объем по сравнению с другими атомами, не входящими в состав этих групп, то такой полимер обладает низкой температурой термодеструкции. Покажем это на примере полистирола и полиметилденфталата (ПМДФ).



Указанные полимеры можно рассматривать как производные ПЭ.

В случае ПС наличие объемной полярной группы (фенила) приводит к следующему выражению для расчета T_d :

$$T_d = \frac{109,9}{K_c \cdot 22,2 + K_H \cdot 6,0 + K_C^d \cdot 17,5 + K_H^d \cdot 10} \cdot 10^3 = 618 \text{ К}$$

В случае ПМДФ полярная группировка (фталидная) занимает еще больший объем; уравнение для расчета температуры деструкции ПМДФ имеет вид

$$T_d = \frac{126,15}{K_c \cdot 21,6 + K_C^d \cdot 83,3 + K_H \cdot 4 + K_H^d \cdot 8 + K_O^d \cdot 9,25} \cdot 10^3 = 592 \text{ К}$$

В результате для этих двух полимеров мы получаем весьма низкие температуры деструкции, которые существенно ниже, чем для ПЭ. То же самое характерно при замене атомов водорода в полиолефинах на фтор³, хлор, гидроксил и другие функциональные группы, способные вызывать сильное межмолекулярное взаимодействие. Если те же группы находятся

² Учитывая, что температура T_d несколько зависит от скорости нагревания и среды, в которой происходит деструкция, все данные соответствуют нагреванию образцов в инертной среде со скоростью 5 град/мин.

³ Разумеется, это не относится к политетрафторэтилену, где замена атомов водорода на фтор не приводит к полярности молекулы.

в цепи полимера (например, полифенилен), то такие полимеры обладают наибольшей термической устойчивостью.

Проанализировать влияние полярных групп на все критические температуры — температуру стеклования, температуру плавления и температуру термодеструкции — наиболее интересно для ПМДФ. Наличие объемистой полярной группировки в боковой цепи приводит к высокой температуре стеклования, которая для этого полимера составляет 390° (определено расчетным путем и экспериментально экстраполяцией температур стеклования сополимеров на 100%-ное содержание метилденфталида [13, 14]).

Температура деструкции этого полимера составляет $\sim 300^\circ$, и, следовательно, термическая деструкция данной системы начинается при гораздо более низких температурах, чем расстекловывание.

Напротив, в случае слабо полярных полимеров (ПЭ, полидиметилсилоксан и др.) температуры стеклования и плавления лежат

намного ниже температуры термодеструкции. Можно подобрать такие случаи (на примере полигетероариленов), когда температуры стеклования и термической деструкции будут практически совпадать.

Таким образом, при анализе влияния химического строения полимеров на их термические характеристики и при прогнозировании свойств полимеров необходимо учитывать, что одни и те же группировки могут оказывать противоположное влияние на различные термические характеристики.

Особо следует рассмотреть случай, когда деструкция полимера начинается с распада по концевым группам. Если такой распад не приводит к образованию тех же концевых групп, то расчет величины T_d следует проводить исходя из химического строения повторяющегося звена полимера, как это изложено выше. Если же распад концевых групп, который происходит легче, чем распад в основной цепи полимера, приводит к образованию тех же концевых групп, то расчет следует проводить исходя из химического строения только концевых групп. Характерным в этом отношении является распад полиформальдегида $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-$.

Расчет T_d по строению концевых групп (отмечены пунктиром) приводит к следующему значению:

$$T_{d1} = \frac{39,4}{K_C^d \cdot 25,1 + K_H^d \cdot 4 + K_{OH}^d \cdot 10,3} \cdot 10^3 = 458 \text{ K}$$

Это значение хорошо совпадает с экспериментальной величиной T_d , определенной по первому изменению массы полиформальдегида в условиях термогравиметрического анализа (рис. 3). Этот анализ проводили для образца, стабилизированного звеньями $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, которые были введены в полимер в количестве 2%. Введение указанных звеньев, как известно [13], предотвращает преждевременный распад полиформальдегида, проходящий по концевым группам. Поэтому расчет температуры второго спада массы образца проводится по структуре повторяющегося звена. Предварительно следует отметить, что полиформальдегид — полярный полимер, звенья которого обладают сильным межмолекулярным взаимодействием.

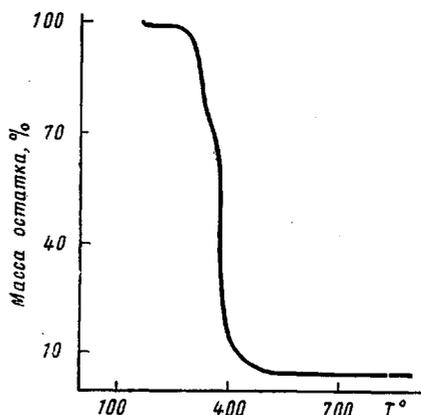


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая для полиформальдегида, стабилизированного 2% групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Опыт проведен в среде аргона при скорости нагревания 5 град/мин

Тогда

$$T_{d2} = \frac{32,5}{K_C^d \cdot 25,1 + K_H^d \cdot 4 + K_O^d \cdot 3,4} \cdot 10^3 = 583 \text{ K}$$

Эта величина также хорошо совпадает с экспериментальным значением, определенным по термогравиметрической кривой (рис. 3).

В заключение рассмотрим еще один методический вопрос. Часто [1, 2] мерой термостойкости полимера считают температуру, при которой потеря массы образца составляет в условиях термогравиметрического анализа определенную величину (например, 5 или 10%). Эти температуры, как правило, близки к величине T_d , определяемой по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой (табл. 1). Интересно, что сходимость экспериментальных и расчетных данных по значению температур термической деструкции в ряде случаев оказывается лучшей, когда величина T_d экспериментально определяется первым из упомянутых способов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, 411 с.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, 419 с.
3. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Упаковка макромолекул в полимерах и температура стеклования.— Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 3, с. 612.
4. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Упаковка макромолекул и температура стеклования полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2067.
5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. О соотношении между температурами плавления и стеклования полимеров.— Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 1, с. 112.
6. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Влияние энергии межмолекулярного взаимодействия различных типов связей на температуру плавления полимеров.— Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 3, с. 592.
7. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1975, 407 с.
8. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: АН СССР, 1954, 559 с.
9. Plakida N. M., Siklos T. On the Stability of the Onedimensional lattix.— Phys. Letters A, 1968, v. 26, p. 342.
10. Плакида Н. М. Условия устойчивости ангармонических кристаллов.— Физика твердого тела, 1969, т. 11, с. 700.
11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. 2-е изд. испр. и доп., переработ. М.: Физматгиз, 1962, 696 с.
12. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, 315 с.
13. Ениколопов Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968, 279 с.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.VI.1980

ON THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF POLYMERS ON THEIR THERMAL STABILITY

*Matveev Yu. I., Askadskii A. A., Zhuravleva I. V.,
Slonimskii G. L., Korshak V. V.*

Summary

The calculation scheme for the evaluation of the temperature of beginning of intensive thermal degradation of polymers is proposed on the basis of data about the structure of recurring unit of a polymer or its end groups. The role of chemical bonds and intermolecular interaction in thermal stability of a polymer is shown, and an influence of various atoms and atom groups on thermal stability is quantitatively evaluated.