

УДК 541.64 : 536.4 : 542.943

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУР НАЧАЛА И КОНЦА ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Мирошниченко А. А., Платица М. С., Волков В. И.,  
Довбня В. А.

Методом ТГА исследована термическая и термоокислительная деструкция ряда линейных карбо- и гетероцепных ВМС. Температура конца деструкции ВМС не зависит от режима нагревания, атмосферы, геометрии образца и характеризует полную термическую неустойчивость индивидуального полимера. Температуры начала и конца термодеструкции ВМС в инертной атмосфере могут рассматриваться как термохимические константы ВМС, по величине которых последние группируются в пиролитические ряды, различающиеся по типу «слабой» связи в цепи ВМС и характеру структуры.

Вопрос о термической стабильности гомо- и гетероцепных линейных ВМС имеет важное прикладное значение [1, 2].

Принципиальный теоретический интерес представляют исследования закономерностей термического и термоокислительного пиролиза различных ВМС в зависимости от их химического строения, выявление термохимических констант ВМС, однозначно характеризующих термическую стабильность индивидуальных полимеров.

Цель настоящей работы — исследования и выбор определяющих принципов идентификации методом ТГА температур начала  $T^n$  и конца  $T^k$  термической и термоокислительной деструкции линейных ВМС, а также температуры полного завершения термодеструкции полимеров  $T_{100}^k$  в инертной атмосфере аргона или окислительной атмосфере воздуха, анализ закономерных связей  $T^n$ ,  $T^k$ ,  $T_{100}^k$  со структурой и свойствами ВМС.

В литературных источниках по термодеструкции ВМС [3—6] имеются весьма различные подходы к оценке и идентификации параметров  $T^n$  и  $T_{100}^k$ , но данные о  $T^n$  широкого круга ВМС, полученные в одних стандартных условиях, весьма ограничены. Данные о  $T^k$  в литературе практически отсутствуют ввиду ограниченности термодинамических исследований [7, 8] по обоснованию  $T^k$  ВМС как температуры полной неустойчивости цепных макромолекул в расплаве.

Наиболее распространенным экспериментальным методом исследования  $T^n$  и  $T_{100}^k$  для ВМС является ТГА, реализуемый на дериватографах в режимах программированного подъема температуры образца [3, 5]. При этом определение  $T^n$ , по данным ряда работ [3, 4], выполняется по пересечению касательных к начальному и крутопадающему участку кривой. В других работах [5] в качестве  $T^n$  предлагается принимать точку на кривой, с которой начинается потеря массы образцом ВМС, за  $T_{100}^k$  предлагается принимать точку на кривой, отвечающую условиям прекращения потери массы образцом. Относительно идентификации  $T^k$  рекомендации отсутствуют.

В основу идентификации  $T^n$ ,  $T^k$  нами были положены общие соотношения, отвечающие началу и окончанию термодеструкции ВМС

$$\Delta G_{T^n} \rightarrow 0, \quad \Delta G_{T^k} \leq \Delta G_{T_{100}^k} \leq 100\%$$

$$\lim \frac{dG}{dT} = 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow T^n, T^k \quad (1)$$

$$T^n < T^k \leq T_{100}^k,$$

где  $\Delta G$  — потеря массы образца.

Для определения  $T^n$ ,  $T^k$  в соответствии с формулами (1) использовали принцип сопряжения касательных с начальным и завершающим прямолинейными участками термогравиметрической кривой ТГ (рис. 1).

Идентификация  $T^n$  по кривой потери массы характеризует  $T^n$  как температуру начала деструкции ВМС с выделением летучих продуктов деструкции. При этом возможна ситуация, когда кривая имеет незначительный линейный наклон, начиная с малых температур, в силу потери образцом следов исходных мономеров или технологических растворителей, что, однако, не влияет на точность определения  $T^n$ . Помимо термогравиметрических кривых для идентификации  $T^n$  целесообразно использовать кривую ДТА, на которой  $T^n$  отвечает началу экзотермического пика, связанного с разрушением полимера в полимерной матрице при  $\Delta G_{T^n} \rightarrow 0$ . В дальнейшем эффект становится эндотермическим ввиду испарения продуктов пиролиза.

Идентификация  $T^k$  аналогична определению  $T^n$ , однако в последнем случае прямолинейный наклонный участок термогравиметрической кривой после достижения  $T^k$  (иногда ступенчатый) связан с распадом вторичных продуктов, образующихся при деструкции исходного ВМС. Поэтому  $T^k$ , в соответствии с формулой (1), характеризует завершение пиролиза первичной структуры полимера, а на кривой ДТА отвечает завершению основного эндотермического эффекта пиролиза ВМС.

Очевидно, что идентификация  $T^n$  и  $T^k$  по упрощенной схеме пересечения касательных к наклонным слабо- и крутопадающим участкам кривой ТГ не отвечает условию (1) и идентифицирует  $T^n$  при потере массы 2–7%, а завышение  $T$  при этом, по данным экспериментов, может достигать 30–80°. Аналогична погрешность и в оценке  $T^k$  — в сторону занижения параметра на 20–40°.

Идентификацию  $T_{100}^k$  выполняли по точке сопряжения прямой, проведенной через завершающий участок кривой ТГ, с последней (рис. 1). Согласно такому определению,  $T_{100}^k$  отвечает прекращению деструкции вторичных продуктов пиролиза ВМС с потерей летучих веществ, т. е. завершению процесса карбонизации ВМС [2].

Ранее [7, 8] показано, что в режимах скоростного пиролиза ВМС, реализуемого в условиях ТГА, достигаются значения  $T^k$  ВМС, отвечающие условиям критичности конденсированной фазы полимера и связанным с этим эффектом вырождения избыточных термодинамических функций смещения в системах расплав ВМС — низкомолекулярные вещества. При этом критичность конденсированной фазы ВМС означает ее полную неустойчивость в  $T^k$  при атмосферном давлении в силу термического распада макроцепей ВМС на отдельные фрагменты, для которых  $T^k$  ВМС превышает как температуру кипения этих фрагментов, так и их критическую температуру. В то же время ограниченность экспериментальных данных, свидетельствующих о постоянстве  $T^n$  и  $T^k$  ВМС при различных режимах пиролиза, не позволяет однозначно интерпретировать их как термохимические константы ВМС.

Поэтому на первом этапе исследований было изучено влияние режимов скоростного пиролиза ВМС в условиях термической и термоокислительной деструкции, формы образца и ММ исходного полимера на постоянство  $T^n$  и  $T^k$  ВМС.

Влияние режимов пиролиза ВМС на постоянство  $T^n$  и  $T^k$  было исследовано для полимеров, термодеструкция которых протекает по различным механизмам, в том числе для ПС, ПММА (деполимеризация), ПЭО, ПП (разрыв цепи по закону случая) [2, 9, 10]. Исследования выполняли на дериватографе «Паулик — Паулик — Эрдей»

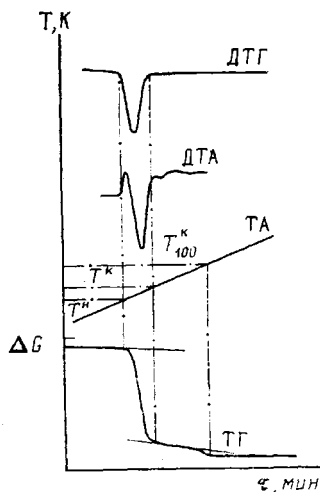


Рис. 1

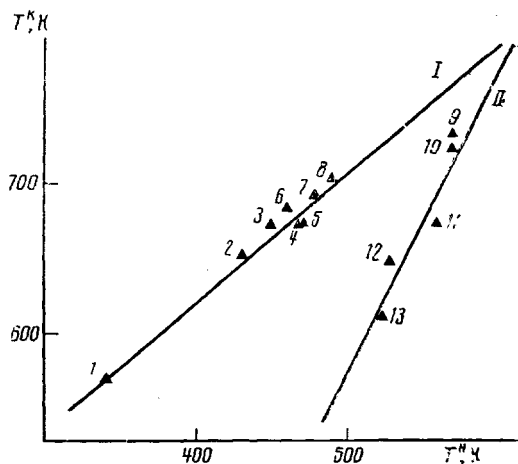


Рис. 2

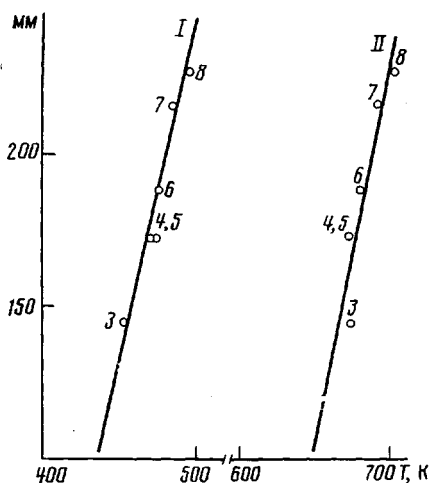


Рис. 3

Рис. 1. Принципы идентификации характеристических температур пиролиза полимеров. ТА – термический анализ, ТГ – термогравиметрическая кривая, Д – дифференциальные кривые

Рис. 2. Корреляция экспериментальных значений температур начала и конца термодеструкции простых и сложных эфиров (I), а также разветвленных карбо- и гетероцепных ВМС (II). Здесь и на рис. 3 номера точек соответствуют номерам образцов табл. 3

Рис. 3. Корреляция  $T^н$  (I) и  $T^к$  (II) с ММ структурной единицы в гомологическом ряду сложных полиэфиров

[11] в атмосфере аргона или воздуха в платиновых тиглях при скорости повышения температуры 5, 10 или 20 град/мин. Навеску образцов материалов (~0,2 г) брали в форме гранул или порошков, полученных в процессе синтеза полимеров. По результатам экспериментов были идентифицированы  $T^н$ ,  $T^к$  и  $T_{100}^к$ .

Полученные данные (табл. 1) показывают, что независимо от механизма пиролиза ВМС, режима нагревания образцов, параметр  $T^н$  в инертной атмосфере в пределах погрешности метода ( $\pm 10^\circ$ ) [11] практически постоянен. Параметр  $T^к$  также почти не зависит от условий скоростного пиролиза и весьма мало зависит от атмосферы пиролиза, что может быть обусловлено ограниченной диффузией кислорода в расплав ВМС.

Влияние формы пиролизуемого образца на  $T^н$  и  $T^к$  ВМС оценивали для ПС и ПММА, навесенных в форме тонких пленок на платиновые диски. Пленки ВМС получали из раствора ПС в бензоле и ПММА в ДХ, средняя толщина пленок ПС составила 14,5 мкм, ПММА – 34 мкм. Полученные пленки высушивали при комнатной температуре и нормализовали при 353–363 К в течение 2 ч. Результаты ТГА исследований тонких пленок ВМС при скорости подъема температуры 10 град/мин также показали полную воспроизводимость  $T^н$  и  $T^к$  изученных ВМС: 573 и 733 К для ПС и 523 и 660 К для ПММА (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о независимости  $T^н$  и  $T^к$  ВМС от толщины образца полимера, которая в экспериментах (табл. 1) составляла  $(5-5,5) \cdot 10^3$  мкм в расчете на расплав ВМС.

Влияние ММ на постоянство  $T^н$  и  $T^к$  ВМС исследовали для образцов ПЭО. Опыты показали, что  $T^н$  и  $T^к$  ВМС в инертной атмосфере не зависят от ММ полимера (табл. 2).

Таким образом,  $T^H$  и  $T^K$  ВМС при различных механизмах их термодеструкции в инертной атмосфере не зависит от скорости нагревания образца, его геометрии и ММ.

Полученные результаты позволяют заключить, что  $T^H$  и  $T^K$  ВМС имеют все признаки термохимических констант и зависят только от химической природы полимера.

На втором этапе исследовали общие закономерности изменения  $T^H$  и  $T^K$  для полимеров различных химических классов, в том числе карбоцепных и гетероцепных; первые представлены разветвленными ВМС с углеводородными, эфирными и нитрильными группами в боковой цепи, вторые — простыми полиэфирами, сложными нециклическими полиэфирами, циклическим полиэфиром — этилцеллюлозой (ЭЦ).

Результаты исследований термической и термоокислительной деструкции ряда ВМС при скорости подъема температуры 10 град/мин (табл. 3) позволили установить наличие плотной корреляции между  $T^H$  и  $T^K$  ВМС различных классов (рис. 2). При этом ВМС группируются по признаку геометрии цепи: разветвленные (ПС, ПАН, ПММА) и неразветвленные, представленные простыми и сложными полиэфирами. Отмеченные группы характеризуются и типами слабой связи и цепи: С—С и С—О соответственно. Примечательно, что ЭЦ попадает в группу разветвленных ВМС, что, вероятно, обусловлено как структурой самой макромолекулы, так и известным фактором раскрытия кольца ЭЦ [1, 2] при пиролизе.

Пиролитические ряды характеризуются также близким уровнем энергии слабой связи для членов ряда: 230 кДж/моль для простых полиэфиров (например, ПЭО) и 290—300 кДж/моль для карбоцепных ВМС (ПП, ПС) [2, 12]. Внутри рядов уменьшение термостабильности (понижение  $T^H$ ) коррелирует со снижением энергии активации термодеструкции ВМС [2, 9]: 243 кДж/моль для ПП, 230 кДж/моль для ПС, 130 кДж/моль для ПАН, 126 кДж/моль для ПММА. Аналогично и для гетероцепных ВМС класса полиэфиров имеет место ряд снижения термостабильности и энергии активации термодеструкции ВМС: 193 кДж/моль для ПЭО, 188 кДж/моль для ППО.

Статистическая обработка экспериментальных значений  $T$  и  $T^K$  позволила установить, что линейные полиэферы (восемь соединений) с коэффициентом корреляции  $\gamma=0,944$  описываются уравнением вида

$$T^K=389,6+0,624T^H, \quad (2)$$

а разветвленные ВМС (пять соединений) с коэффициентом корреляции  $\gamma=0,954$  — уравнением вида

$$T^K=-441,6+2,025T^H \quad (3)$$

Выявленные корреляции однозначно указывают на явную связь между  $T^H$  и  $T^K$  ВМС. При этом в рамках одного химического класса полимеров, например карбоцепных (ПС, ПММА, ПАН), возрастание  $T^H$  и  $T^K$  законо-

Таблица 1

Влияние условий ТГА на  $T^H$  и  $T^K$  ВМС при деструкции в атмосфере аргона/воздуха

ВМС	$\Delta T/\Delta t$ , град/мин	$T^H$ , К	$T^K$ , К	$\Delta G$ , %	ВМС	$\Delta T/\Delta t$ , град/мин	$T^H$ , К	$T^K$ , К	$\Delta G$ , %
ПС	5	578	713	97,5	ПЭО	5	430	650	96,0
	10	573	720	98,0		10	433	663	96,0
		533	683	97,0			413	663	94,0
ПММА	20	573	723	97,8	ПЭГА *	20	433	683	90,0
	5	523	640	99,5		5	473	673	98,0
	10	530	658	98,3		10	473	673	95,0
		423	650	97,0			473	673	95,0
	20	535	673	98,0		20	473	683	96,0

\* Полиэтиленгликольадипинат.

Таблица 2

Влияние условий ТГА на  $T^H$  и  $T^K$  ПЭО при деструкции в атмосфере аргона/воздуха

ММ	$\Delta T/\Delta t$ , град/мин	$T^H$ , К	$T^K$ , К	$\Delta G$ , %	ММ	$\Delta T/\Delta t$ , град/мин	$T^H$ , К	$T^K$ , К	$\Delta G$ , %
3·10 <sup>6</sup>	5	430	650	96	15·10 <sup>3</sup>	10	440	673	95
	10	433	663	96			410	663	94
		433	673	90			440	663	92
	20	433	683	90			3·10 <sup>3</sup>	10	440

Таблица 3

Показатели пиролиза и окислительной деструкции ВМС различных классов по данным ДТА при скорости подъема температуры 10 град/мин

Полимер, №	ВМС	$T^H$ , К	$T^K$ , К	$T_{100}^K$ , К	$\Delta G$ , %	$T^H$ , К	$T^K$ , К	$T_{100}^K$ , К	$\Delta G$ , %
		Атмосфера аргона				Атмосфера воздуха			
1	ППО	340	573	603	99	353	578	578	99
2	ПЭО	430	650	760	96	413	663	760	94
3	ПЭГС	453	673	803	93	453	673	813	94
4	ПБДС	468	673	733	95	473	673	733	95
5	ПЭГА	473	673	738	95	473	683	753	95
6	ПДЭГС	473	683	810	92	413	673	773	94
7	ПДЭГА	483	693	813	96	458	697	813	96
8	ПЭГСБ	493	703	920	93	471	723	933	94
9	ПП	573	733	740	98	413	733	740	98
10	ПС	573	720	813	98	533	683	813	97
11	ПАН	563	673	673	98	500	673	673	98
12	ПММА	530	648	690	98	538	650	653	97
13	ЭЦ	523	613	973	87	—	—	—	—
14	ПА	563	813	—	80	—	—	—	—

Примечание. ППО — полипропиленоксид, ПЭГС — полиэтиленгликольсукцинат, ПБДС — полибутандиолсукцинат, ПДЭГС — полидиэтиленгликольсукцинат, ПДЭГА — полидиэтиленгликольадипинат, ПЭГСБ — полиэтиленгликольсебацинат.

мерно связано с ростом ММ структурной единицы ВМС, для гетероцепных закономерно возрастание  $T^H$  и  $T^K$  при переходе от простых полиэфиров к сложным (ПЭО — ПЭГС) и явно выражено в гомологическом ряду сложных полиэфиров (рис. 3), для которых связь  $T^H$  и  $T^K$  с ММ структурной единицы описываются уравнениями вида

$$M = 2,22T^H - 866,49 \quad (\gamma = 0,97) \quad (4)$$

$$M = 2,3T^K - 1384,25 \quad (\gamma = 0,94) \quad (5)$$

В целом, по данным пиролиза ВМС, в инертной атмосфере можно представить следующий ряд уменьшения  $T^H$  ВМС: карбоцепные разветвленные (ПС, ПП) — карбоцепные сложные полиэферы (ПММА) — сложные циклические полиэферы (ЭЦ) — сложные линейные полиэферы (по мере уменьшения ММ структурной единицы) — простые полиэферы (с уменьшением ММ структурной единицы).

Необходимо отметить, что корреляция  $T^H$  и  $T^K$  в рядах ВМС и их рост с увеличением ММ структурной единицы в первую очередь однозначны для деполимеризующихся ВМС. Для ПП высокие  $T^H$  и  $T^K$  при малой ММ структурной единицы, очевидно, связаны с фактическим отщеплением больших фрагментов цепи, включающих две — три структурные единицы [2].

Сравнительно низкие  $T^H$  и  $T^K$  ЭЦ при большой ММ структурной единицы, вероятно, связаны с раскрытием кольца при пиролизе ЭЦ и переходом структуры цепи от кольчатой к линейной разветвленной с отщеплением отдельных элементов структурной единицы [1, 2].

Установленные закономерности уменьшения  $T^H$  в рядах ВМС и между рядами полностью согласуются с уменьшением энергии слабых связей в

цепных ВМС [1, 2], снижающейся в ряду карбоцепные неразветвленные ВМС — карбоцепные разветвленные ВМС с третичным и четвертичным атомом углерода в цепи — гетероцепные с атомом кислорода в цепи.

Наибольшее влияние кислорода имеет место в понижении  $T^n$  карбоцепных ВМС с минимальным количеством заместителей в цепи, далее идут карбоцепные ВМС с заместителями различной природы (ПС, ПММА, ПАН). Здесь  $T^n$  уменьшается на 160–50° соответственно. Влияние кислорода на  $T^n$  гетероцепных, кислородсодержащих ВМС сказывается значительно в меньшей мере, снижение  $T^n$  для простых эфиров составляет только 10–20°, а для сложных эфиров в большинстве случаев только 10°.

Наличие кислорода практически не влияет на  $T^k$  ВМС, примерно одинакова и глубина деструкции  $\Delta G$  ВМС, достигаемая при  $T^k$  в атмосфере аргона и воздуха (табл. 3).

Данные экспериментов (табл. 3) позволяют сделать ряд выводов о закономерностях изменения глубины пиролиза  $\Delta G$  для различных классов ВМС. Глубина пиролиза, достигаемая в  $T^k$ , однозначно связана с механизмом пиролиза [1, 2, 9] и возрастает при переходе от ВМС, деструктурирующих по нецепному механизму (ПА), к смешанному (ЭЦ) и далее к деполимеризующимся ВМС (простые, сложные полиэферы, ПС, ПММА). Эти выводы подтверждаются и данными по  $T_{100}^k$  ВМС.

Параметр  $T_{100}^k$  наиболее близок к  $T^k$  для полимеров, расщепляющихся с высоким выходом мономера. Соответственно для таких ВМС величина потери массы в  $T^k$  близка к 100%. Разница температур  $T_{100}^k$  и  $T^k$  возрастает в том же ряду ВМС, в котором падает величина  $\Delta G$ : разветвленные карбоцепные деполимеризующиеся ВМС (ПС, ПММА, ПАН) — простые разветвленные полиэферы (ППО) — линейные простые полиэферы — сложные циклические полиэферы (ЭЦ). Так, для первой группы ВМС указанного ряда разница  $T_{100}^k$  и  $T^k$  колеблется от 0 до 70–90°, или в среднем 45°, для линейных эфиров эта величина составляет 100–200° (растет с увеличением ММ структурной единицы) или в среднем 150°, а для различных образцов ЭЦ эта разница достигает 360–440°.

Таким образом, термостабильность ВМС различных химических классов можно охарактеризовать параметрами  $T^n T^k T_{100}^k$ , два из них ( $T^n$  и  $T^k$ ), определяемых в рамках изложенного выше подхода, являются термохимическими константами индивидуального полимера, на основании которых ВМС группируются в пиролитические ряды по признакам типа структуры цепи и энергии слабой связи. Выявленная закономерная связь между  $T^n$  и  $T^k$  ВМС может служить как для идентификации отдельных ВМС по данным ТГА, так и прогнозирования термостабильности линейных ВМС различных химических классов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М., 1979. 271 с.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. 328 с.
3. Павлова С. С., Журавлева И. В., Толчинский Ю. П. Термический анализ органических высокомолекулярных соединений. М., 1983. 246 с.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 246 с.
5. Иванов В. С. Руководство к практическим работам по химии полимеров. Л., 1982. 174 с.
6. Шленский О. Ф., Ванштейн Э. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 660.
7. Мирошниченко А. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2334.
8. Мирошниченко А. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 86.
9. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1958. 403 с.
10. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 2. М., 1983. 479 с.
11. Дериватограф системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи. Теоретические основы. Будапешт, 1974. 240 с.
12. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник. М., 1974. 351 с.

**THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF TEMPERATURES OF BEGINNING  
AND END OF THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION  
OF LINEAR POLYMERS**

**Miroshnichenko A. A., Platitsa M. S., Volkov V. I., Dovbnya V. A.**

**S u m m a r y**

Thermal and thermooxidative degradation of some linear carbo- and heterochain polymers have been studied by TGA method. Temperature of the end of degradation does not depend on the heating regime, medium, sample geometry and characterizes the total thermal unstability of the particular polymer. Temperatures of beginning and end of thermal degradation of a polymer in the inert medium can be considered as thermochemical constants. According the values of these constants polymers can be grouped into pyrolytic ranges differing by the type of the «weak» bond in the polymer chain and structure character.