

УДК 541.64 : 536.4 : 542.943

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА И КОНЦА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПО СТРУКТУРНЫМ ДАНЫМ

Мирошниченко А. А., Платица М. С., Николаева Т. П.

С учетом конкретных механизмов термодеструкции разработан метод расчета температуры начала и конца термодеструкции ВМС на основании принципа групповых структурных составляющих. Рассчитаны температуры начала и конца термодеструкции ВМС различных классов с точностью ± 2 отн.%. Разработанный метод использован как для оценки термостабильности линейных полимеров на основании их структурных формул, так и для анализа наиболее вероятных механизмов реакций термодеструкции ВМС.

Ранее показано [1, 2], что термостабильность ВМС можно охарактеризовать температурой начала T^n и конца T^k термодеструкции полимеров. При этом T^n и T^k ВМС определяются методом ТГА в инертной атмосфере и отвечают началу и окончанию распада первичной структуры ВМС с потерей летучих продуктов. На основании данных экспериментов [3] было установлено наличие плотной корреляции между T^n и T^k различных ВМС, которые группируются в пиролитические ряды по признаку типа структуры цепи (разветвленная и неразветвленная) и энергии слабой связи. Поэтому аналитические методы расчета T^n и T^k ВМС представляют практический интерес.

Ранее [4] разработан алгоритм расчета температуры начала интенсивной термодеструкции ВМС на основании групповых структурных составляющих, однако указанная температура существенно отличается от T^n , иногда на $50-80^\circ$, и не может характеризовать термостабильность ВМС.

Для расчета T^n и T^k ВМС было предложено [1, 2] использовать метод групповых структурных составляющих, реализуемый в рамках модели Формана — Тодоса и Лидерсена [5, 6] для расчета температуры кипения при нормальном давлении и критической температуры низкомолекулярных веществ. Расчет T^n и T^k ВМС [1, 2] базировался на принятой формальной аналогии между температурой частной и полной неустойчивости конденсированного состояния ВМС и низкомолекулярных веществ. Расчет выполнялся по набору структурных составляющих для элементарного звена ВМС, которое представляло собой формально выделенный минимальный элемент цепи ВМС, сохраняющий химические признаки последнего и стехиометрически повторяющийся в макромолекуле. Значения T^n и T^k элементарного звена оценивали для его состояния, связанного с цепью по связи С—С. Такой подход показал удовлетворительные результаты предсказания T^n и T^k для ряда ВМС.

Однако в работах [1, 2] расчет T^n и T^k ВМС выполнен без рассмотрения закономерностей пиролиза ВМС, изложенных ниже, в том числе без учета распада цепи по слабой связи, форм концевых групп по месту ее разрыва и отщепляющихся фрагментов. Поэтому этот метод требует углубления с учетом закономерностей пиролиза ВМС различных классов.

Согласно кинетической схеме пиролиза ВМС [7], необходимым условием распада цепи является образование активных центров свободно-радикального типа. Первичный акт разрыва цепи всегда происходит по более

слабой химической связи [7, 8]. Иницирование разрыва цепи может осуществляться по закону случая с отрывом больших фрагментов цепи или по концевой группе. В обоих случаях по месту разрыва возникает радикальное состояние концевых групп [7–9]. Ряд ВМС распадается также по нецепному механизму с отрывом боковых групп на первой стадии, образованием двойных связей в цепи или частичной их сшивкой и последующей термодеструкцией вторичных структур пиролизованного ВМС [8, 9].

После активации разрыва цепи дальнейший пиролиз может протекать по различным кинетическим схемам: деполимеризация с отщеплением мономера и возникновением радикала на концевой группе; межмолекулярная передача неспаренного электрона путем отщепления водорода от соседней макромолекулы, разрыва цепи, возникновения макрорадикала со свободной валентностью на конце цепи; внутримолекулярный перенос неспаренного электрона внутри цепи с отщеплением фрагмента цепи (мономера) и образование нового макрорадикала.

По механизму деполимеризации распадаются карбоцепные ВМС, содержащие в основной цепи четвертичные (ПММА) и третичные (ПС) атомы углерода; разрыв цепи по закону случая играет решающую роль при пиролизе ВМС, не содержащих боковых заместителей или содержащих один небольшой заместитель (ПП), нецепной разрыв характеризует начало пиролиза ВМС, содержащих галогены или простые эфирные группировки в боковой цепи, способные к отщеплению с образованием летучих веществ (ПВХ, ПА). Дальнейший пиролиз таких ВМС имеет развитие по цепному механизму по закону случая [7, 10].

Анализ общих закономерностей пиролиза ВМС позволяет выделить ряд основных моментов в цепи пиролитических реакций: разрыв цепи ВМС происходит по слабой связи; по месту разрыва цепи ВМС возникают две краевые группы в форме радикалов и насыщенных по валентности групп; передача радикала на другую цепь или по своей цепи с отщеплением по слабой связи фрагмента цепи, в простейшем случае мономера; улетучивание продуктов деструкции из расплава ВМС в молекулярной форме, отщепляющихся фрагментов цепи или продуктов их взаимодействия.

Состав продуктов деструкции определяется конкуренцией реакций деполимеризации и передачи цепи, но параметр T^n ВМС по данным ТГА соответствует образованию летучих фрагментов цепи ВМС, которые возникают уже на первых стадиях разрыва цепи ВМС в процессе пиролиза. Образование небольших летучих фрагментов цепи ВМС в первую очередь характерно для активации распада по концевой группе и деполимеризации ВМС.

Отмеченные выше закономерности в кинетической цепи термодеструкции ВМС были учтены при разработке алгоритма расчета T^n и T^k ВМС с использованием групповых структурных составляющих по Форману — Тодосу и Лидерсену.

Метод Формана — Тодоса и Лидерсена для расчета T^n и T^k низкомолекулярных веществ имеет высокую точность ± 2 отн. % и основан на принципе групповых структурных составляющих констант a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса [5, 6]

$$T^k = 8a/27bR = 8bp^k/R, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, равная в размерности уравнения (1) 82,06, атм·моль/см³·град; p^k — критическое давление, атм; a , b — константы Ван-дер-Ваальса, см³·атм/моль², см³/моль, рассчитываемые, согласно Форману — Тодосу и Лидерсену, по структурным вкладам отдельных атомов и групп — Δa Δb

$$a = \left(\sum \Delta a^{2/3} \right)^{3/2}, \quad \Delta a^{2/3} = (q/n) + K$$

$$b = \left(\sum \Delta b^{3/4} \right)^{4/3}, \quad \Delta b^{3/4} = (S/n) + t \quad (2)$$

Здесь n — общее число углеродных и функциональных атомов (за исключением водорода) в молекуле; q, K, S, t — коэффициенты для каждой группы.

Температура T^n для низкомолекулярных веществ определяется из уравнения Лидерсена [5]

$$T^n = T^* \theta, \quad \theta = 0,567 + \sum \Delta T - \left(\sum \Delta T \right)^2, \quad (3)$$

где θ — коэффициент связи, ΔT — составляющая θ для каждой функциональной группы.

Значения составляющих в уравнениях (1)–(3) для большинства химических классов соединений опубликованы в работах [5, 6].

При разработке алгоритма расчета T^n и T^* ВМС основополагающим принципом оценки формы и состояния отщепляющихся по слабым связям летучих фрагментов в цепи ВМС послужили данные о механизмах и продуктах пиролиза ряда ВМС [7–14]. Были выявлены слабые связи в цепи ВМС, минимальные первичные фрагменты, на которые распадается структурная единица ВМС, формы закрытия концевых групп по месту разрыва цепи и в отщепляющихся фрагментах. Обзорные данные по этим вопросам представлены ниже. Обобщая механизмы пиролиза ВМС [7–14], можно заключить, что все возможные альтернативные варианты разрыва цепи с образованием летучих соединений реализуются в пределах структурной единицы ВМС с разрывом слабых связей (минимально одной, или двух — как в сложных полиэфирах). Для подавляющего большинства ВМС с ослабленными связями (как за счет введения боковых заместителей, так и за счет гетероатомов в цепи) минимальными отщепляющимися фрагментами являются участки цепи между ближайшими слабыми связями. В случае равноценности связей в цепи ВМС отщепляющийся фрагмент может быть выделен либо по данным о продуктах пиролиза, либо методом последовательных приближений путем выбора такого элемента цепи, который при расчетах T^n и T^* обеспечивает сходимость результатов с экспериментальными данными, что в дальнейшем было выполнено для ПП.

Принципиальное значение в расчетах T^n и T^* ВМС имеет вопрос состояния отщепляющегося фрагмента в месте разрыва цепи по слабой связи. В рамках рассмотренных выше закономерностей пиролиза ВМС по цепному механизму можно заключить, что состояние отщепляющегося фрагмента (крайнего) в цепи характеризуется его связанностью с цепью ВМС, с одной стороны, и свободным состоянием краевой группы фрагмента, с другой. При разработке алгоритмов расчетов T^n и T^* форма краевой группы отщепляющихся фрагментов принималась в насыщенном по свободным валентностям состоянии: за счет обмена протоном между радикалами по месту разрыва, либо по механизму передачи цепи. Процедура насыщения краевых групп отщепляющихся фрагментов не противоречит механизмам пиролиза ВМС и необходима при расчете T^n и T^* , так как в известных данных [6] для групповых составляющих нет радикальной формы существования отдельных концевых функциональных групп.

Учитывая два равновероятных варианта окончания отщепляющихся фрагментов по месту разрыва слабой связи, расчет T^* и T^n выполняли для двух возможных окончаний и форм отщепляющихся фрагментов (табл. 1). В соответствии с этим расчетные значения T^* и T^n ВМС должны быть средними для возможного числа z альтернативных вариантов распада цепи по слабым связям

$$T^* = \frac{\sum T_i^*}{z}, \quad T^n = \frac{\sum T_i^n}{z}, \quad (4)$$

где T_i^* , T_i^n — расчетные значения температур для альтернативных вариантов разрыва слабой связи, форм фрагментов и их окончаний по месту разрыва связи.

При разрыве только одной слабой связи значение z в пределах структурной единицы ВМС равно двум в первую очередь за счет разных кон-

Структурные формулы ВМС и деструктирующих по слабым связям фрагментов цепи, принятые в расчетах T^H и T^K по вариантам в (в')

ВМС	Структурная единица	Деструктирующий фрагмент, связанный с цепью по вариантам в (в')
ПЭО	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
ППО	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{O}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$
ПЭГС	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$
ПБДС	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$, $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$, $\text{OH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
ПДЭГС	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{OH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
ПЭГА	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$
ПДЭГА	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ $\text{OH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$
ПЭГСБ	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ $\text{OH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$
ПЭТФ	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$
ЭЦ	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{O} \\ \quad \diagdown \\ -\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{O} \\ \quad \diagdown \\ -\text{O}-\text{CH} \quad \text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 & \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ & \\ \text{CH}_2-\text{CH} & -\text{CH}-\text{CH}_2 \\ & \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 & \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5, & \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3-\text{CH}- & -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3, & \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$

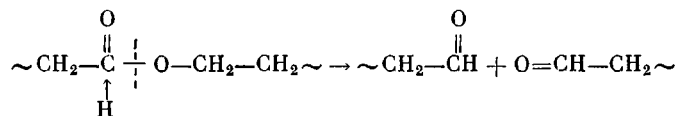
Таблица 1 (продолжение).

ВМС	Структурная единица	Деструктурирующий фрагмент, связанный с цепью по вариантам в (в')
ПП	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{O} \\ \quad \\ -\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{O} \quad \text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{CH} \quad \quad \text{C}=\text{O}, \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{C}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
ПАН	$\begin{array}{c} \cdots \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \cdots \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH})_4-$
ПС	$\begin{array}{c} \cdots \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \cdots \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}-\text{CH}_2)_4-$
ПММА	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \cdots \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
ПВХ	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
ПВФ	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{F} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
ПА-548	$-(\text{CH}_2)_{2,6}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{2,6}-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_{3,4}-\text{N}- \end{array}$

Примечание. ППО — полипропиленоксид, ПЭГС — полиэтиленгликольсукцинат, ПБДС — полибутандиолсукцинат, ПДЭГС — полидиэтиленгликольсукцинат, ПЭГА — полиэтиленгликольадипинат, ПДЭГА — полидиэтиленгликольадипинат, ПЭГСБ — полиэтиленгликольсебацциат, ЭЦ — тилцеллюлоза.

цевых групп отщепляющихся фрагментов (ПС, ПММА) или разной ММ и концевых групп (сложные полиэфиры).

При рассмотрении механизмов деструкции сложных полиэфиров одним из альтернативных вариантов окончания отщепляющихся фрагментов является образование альдегидной группы по схеме с переносом протона.



В литературе отсутствуют данные о значениях коэффициентов q , K , S , t для структурных составляющих a и b данной группы. Поэтому эти вклады были вычислены из соотношений (1), (2) по значениям T^k , p^k для альдегидов C_2-C_5 [5, 6, 15], полученные значения констант $S=8,63$; $t=13,74$; $q=28\,560$; $K=24\,585$ обеспечивают точность расчетов T^k альдегидов ± 2 отн. %.

При разработке и выборе адекватного алгоритма расчета T^k и T^m ВМС был рассмотрен ряд вариантов с выделением отщепляющихся фрагментов в цепи ВМС по следующим принципам: а) отщепляющийся фрагмент в форме элементарного звена, связанного с цепью с двух сторон в соответствии с методикой работ [1, 2]; б) отщепляющийся фрагмент в форме элементарного звена, связанного с цепью по связи $\text{C}-\text{C}$ с одной стороны и оканчивающегося на группу CH_3- с другой; в, в') для отщепляющихся фрагментов, исходя из механизма распада по слабой связи, связанных с

одной стороны и оканчивающихся по месту разрыва слабой связи концевыми группами; вариант в отвечает альтернативной слабой связи, а вариант в' — наиболее слабой связи в цепи.

Структура отщепляющихся фрагментов по вариантам в и в' представлена в табл. 1. Значения структурных составляющих Δa , Δb , ΔT в расчетах T^k и T^n ВМС приняты по данным работы [6], а для альдегидной группы — по данным настоящей работы.

Корреляция результатов расчетов T^k и T^n на стадии предварительной обработки результатов по всем вариантам показала, что для линейных неразветвленных ВМС переход от T^k к T^n удовлетворительно выполняется по уравнению Лидерсена (3) с использованием известных вкладов ΔT [5, 6], а для ВМС с разветвленной структурой указанный переход (при удовлетворительной сходимости по параметру T^k) не приводит к экспериментальным значениям T^n . Поэтому в результате корреляционного анализа экспериментальных значений T^n ВМС и расчетных (совпадающих с экспериментальными) значений T^k было получено уравнение перехода от T^k к T^n для разветвленных ВМС

$$T^n = T^k \left[0,567 + 3 \left\{ \sum \Delta T - \left(\sum \Delta T \right)^2 \right\} \right], \quad (5)$$

которое далее использовалось при переходе от T^k к T^n для разветвленных ВМС.

Экспериментальные значения T^k и T^n ВМС были получены методом ТГА [3]. В основу их идентификации были положены общие соотношения, отвечающие условиям начала и окончания термодеструкции исходных ВМС

$$\lim_{dT} \frac{dG}{dT} = 0 \text{ при } T \rightarrow T^n, T^k, \quad \Delta G_{T^n} \rightarrow 0, \quad (6)$$

$$T^n < T^k, \quad \Delta G_{T^k} \leq 100\%,$$

где ΔG — потеря массы образца.

Для определения точек T^n и T^k ВМС использовали принцип сопряже-

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения T^k и T^n ВМС

Полимер, №	ВМС	T^k, K				эксперимент	T^n, K				эксперимент
		расчет по вариантам					расчет по вариантам				
		а	б	в	в'		а	б	в	в'	
1	ПЭО	694	504	620	620	650	433	315	415	415	430
2	ППО	676	530	560	552	573	434	340	357	356	340
3	ПЭГС	768	610	668	660	673	496	394	451	439	453
4	ПБДС	744	618	640	682	673	493	410	438	463	468
5	ПДЭГС	749	628	657	693	683	503	422	454	475	473
6	ПЭГА	744	618	667	681	673	493	410	460	463	473
7	ПДЭГА	743	639	711	700	693	510	438	500	490	483
8	ПЭГСБ	738	645	671	700	703	511	446	480	494	493
9	ПЭТФ	—	—	737	743	—	—	—	503	507	—
10	ЭЦ	—	—	—	606 **	613	—	—	—	543 **	523
11	ПП	572	441	750	750 *	733	353	272	572	572	573
12	ПАН	762	635	652	652 **	673	496	538	552	552 **	563
13	ПС	798	713	713	713 **	720	523	564	564	564 **	573
14	ПММА	758	627	628	628 **	648	502	539	545	545 **	530
15	ПВХ	724	522	539	539	—	445	320	331	331	443
16	ПВФ	1008	450	472	472	—	619	276	290	290	623
17	ПА	823	717	737	737	813	587	512	525	525	563

* Рассчитаны для неразветвленной структуры из пяти структурных единиц.

** Рассчитаны для разветвленной структуры.

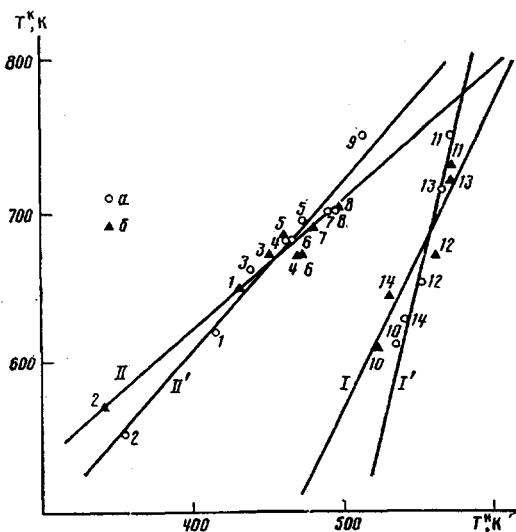


Рис. 1

Рис. 1. Корреляция расчетных (а) и экспериментальных (б) значений T^a и T^k . Показаны экспериментальные (I, II) и расчетные (I', II') зависимости T^k от T^a для разветвленных (I, I') и для линейных ВМС класса полиэфиров (II, II'). Здесь и на рис. 2 номера точек соответствуют номерам полимеров табл. 2

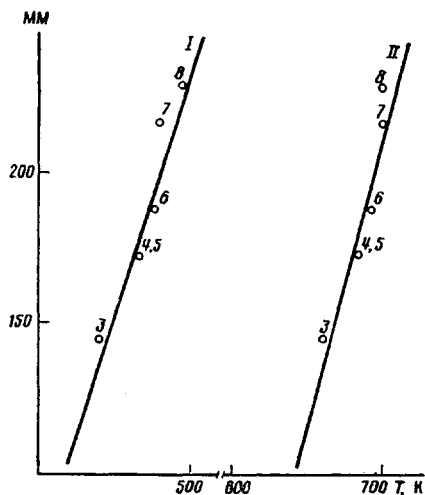


Рис. 2

Рис. 2. Корреляция расчетных значений T^a (I) и T^k (II) ВМС с ММ структурной единицы в гомологическом ряду сложных полиэфиров

ния касательных с начальным и завершающим прямолинейными участками кривой ТГ и кривой ДТГ, который отвечает условию (6). Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [3].

Экспериментальные и рассчитанные по разным вариантам значения T^a и T^k ВМС представлены в табл. 2.

Анализ результатов расчетов T^k и T^a ВМС и сопоставление их с данными экспериментов показывает, что высокая точность расчетов обеспечивается по вариантам, которые отражают реальный механизм термодеструкции индивидуальных ВМС и форму существования краевых отщепляющихся фрагментов цепи полимера. Поэтому расчет T^k и T^a ВМС, распадающихся не по цепному механизму, необходимо выполнять по варианту а с учетом размера структурной единицы ВМС, а для всех остальных ВМС по варианту в' с учетом структуры цепи: уравнение (3) для неразветвленной цепи и уравнение (5) — для разветвленной.

Корреляция данных расчетов (вариант в') T^k и T^a ВМС и экспериментов приведена на рис. 1. Из этих данных следует, что метод в' позволяет достаточно точно рассчитать T^k и T^a ВМС на основании структурной формулы полимера.

Корреляционные зависимости расчетных значений T^k и T^a ВМС с коэффициентом корреляции $\gamma=0,99$ для линейных и $0,983$ для разветвленных ВМС описываются соответственно уравнениями вида

$$T^k = 163 + 1,11T^a, \quad T^a = -1505 + 3,93T^k, \quad (7)$$

которые могут использоваться для оценки T^k или T^a ВМС по одному расчетному параметру.

В рамках разработанного алгоритма расчета T^k и T^a можно заключить, что различные ВМС объединяются в пиролизические ряды по типу распада: цепной и нецепной распад, а также по признаку структуры цепи — неразветвленная и разветвленная.

Внутри отдельных пиролизических рядов имеет место закономерный рост T^a и T^k ВМС с увеличением ММ структурной единицы или отщепляющихся фрагментов цепи, что особенно наглядно проявляется в гомологическом ряду полиэфиров (рис. 2), для которых связь расчетных значений

T^n и T^k с ММ структурной единицы описывается уравнениями вида

$$M=1,6T^n-567,36 (\gamma=0,97)$$
$$M=1,93T^k-1140 (\gamma=0,95),$$
(8)

где γ — коэффициент корреляции.

Закономерно увеличение T^k и T^n в рядах ВМС одного класса (характеризующегося примерно постоянной энергией слабой связи), например для сложных полиэфиров, с ростом ММ структурной единицы ВМС, очевидно, объясняется тем, что с увеличением ММ структурной единицы необходимый уровень энергии активации пиролиза, имеющий кинетическую природу, достигается при более высокой температуре. Аналогичен этому и известный рост T^n и T^k низкомолекулярных жидкостей в гомологических рядах с ростом их ММ [6].

Разработанный алгоритм расчета T^k и T^n ВМС позволил провести анализ наиболее вероятных схем распада молекул ЭЦ. При этом экспериментальные значения T^k и T^n ЭЦ достигаются при пиролизе по эфирным связям колец с раскрытием последних и отщеплением от них фрагментов, соответствующих распаду разветвленных эфиров с выделением СО и СО₂. Последнее обстоятельство соответствует опубликованным данным [7]. Эти результаты вскрывают специфику пиролиза ЭЦ как циклического полиэфира. В то же время расчет T^k и T^n дезтерифицированных колец ЭЦ с отщеплением циклических фрагментов цепи показал, что такой механизм пиролиза может иметь место при более высоких температурах (на 100° по T^k), чем первый, а расчет T^n и T^k циклических фрагментов исходной ЭЦ приводит к весьма высоким значениям температур 629 и 804 К соответственно. Очевидно, что пиролиз с отщеплением циклических фрагментов ЭЦ (подтверждаемые наличием циклических структур в продуктах пиролиза [7, 8]) должен идти на второй стадии и, в основном, на завершающем этапе. Вероятно, этим обстоятельством можно объяснить значительный интервал между T^k и температурой завершения термодеструкции для ЭЦ: 613 и 973 К соответственно [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мирошниченко А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2334.
2. *Мирошниченко А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 86.
3. *Мирошниченко А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2516.
4. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 246 с.
5. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л., 1971. 702 с.
6. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.; Л., 1966. 535 с.
7. *Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А.* Стабилизация термостойких полимеров. М., 1979. 271 с.
8. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. 328 с.
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. *Коршак В. В.* Химия высокомолекулярных соединений. М., 1950. 240 с.
12. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Гетероцепные полиэфиры. М., 1958. 403 с.
13. *Коршак В. В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. 230 с.
14. *Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И.* Термический анализ высокомолекулярных соединений. М., 1983. 118 с.
15. *Gallant R. W.* // Petrol. Refin. 1968. V. 47. № 5. P. 151.

Всесоюзный научно-исследовательский институт реактивов и химически чистых материалов для электронной техники

Поступила в редакцию
29.VI.1987

**TECHNIQUE OF CALCULATION OF TEMPERATURE OF BEGINNING
AND END OF THERMODEGRADATION OF POLYMERS
FROM STRUCTURAL DATA**

Miroshnichenko A. A., Platitsa M. S., Nikolaeva T. P.

Summary

Taking into account the particular mechanisms of thermodegradation the method of calculation of temperature of beginning and end of thermodegradation of polymers has been worked out based on the principle of group structural components. These temperatures were calculated for various classes of polymers with the $\pm 2\%$ accuracy. The proposed method was used to evaluation of thermal stability of linear polymers from their structural formulae and for analysis of the most probable mechanisms of thermodegradation processes.