

УДК 541.64:536.4:532.5

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВЫШЕ АТМОСФЕРНОГО

© 2004 г. А. А. Коптелов\*, С. В. Карязов\*, О. Ф. Шленский\*\*

\*Федеральный центр двойных технологий "Союз"

140090 Московская обл., Дзержинский, ул. Ак. Жукова, 42

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 23.07.2003 г.

Принята в печать 16.02.2004 г.

Процессы термического разложения ряда полимеров исследованы термогравиметрическим и калориметрическим методами в среде инертных газов при давлении  $p \leq 7$  МПа. Показано, что вероятной причиной наблюдаемого смещения с ростом давления термогравиметрических кривых ПС и композиции на основе каучука СКЭПТ-40 в сторону высоких температур является уменьшение скорости испарения веществ с относительно высокой ММ, присутствующих в составе продуктов разложения этих полимеров. Влияния давления на температурные зависимости убыли массы полимеров, основными продуктами термического разложения которых являются мономеры (ПММА, ПТФЭ), не установлено.

Большинство опубликованных результатов исследования процессов термического разложения полимеров получено в условиях вакуума или при атмосферном давлении [1, 2]. В настоящей работе реакции разложения изучены в атмосфере инертных газов при давлении до 7 МПа. Объектами исследования были промышленные образцы ПММА, ПТФЭ, ПС и вулканизованная резиновая смесь К-1 на основе каучука СКЭПТ-40 (70 мас. %), содержащая высокодисперсный диоксид кремния (20%) и фенолформальдегидную смолу (5%).

Кинетику термического разложения исследовали в атмосфере инертных газов (гелия, азота и аргона) методом динамической термогравиметрии (ТГ) при скорости нагревания  $b = 0.083\text{--}0.750$  град/с; использовали термовесы [3], позволяющие проводить измерения при давлениях  $p \leq 10$  МПа. Тепловые эффекты термического разложения  $\Delta H_d$  определяли калориметрическим методом [3, 4]. Образцы измельчали до фрагментов с характерным размером  $d \sim 0.1$  мм. ТГ-кривые представлены на рис. 1–4 в виде зависимостей  $\omega - T$ , где  $\omega = (m - m_k)/(m_0 - m_k)$ ;  $m_0$ ,  $m$ ,  $m_k$  – соответственно исходная, текущая и конечная масса образца; в

большинстве ТГ- опытов  $m_0 \approx 10$  мг; для ПММА, ПТФЭ и ПС  $m_k = 0$ , для К-1  $m_k/m_0 = 0.25$ . Для аппроксимации экспериментальных ТГ-данных использовали кинетическое уравнение

$$-\frac{d\omega}{d\tau} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \omega^n \quad (1)$$

Для всех материалов  $n = 1$ , энергии активации  $E$  и предэкспоненциальные множители  $Z$  приведены в табл. 1. Расчетные значения  $\omega$  для динамического ( $b = \text{const}$ ) и изотермического ( $T = \text{const}$ ) режимов нагревания образцов находили соответственно по формулам

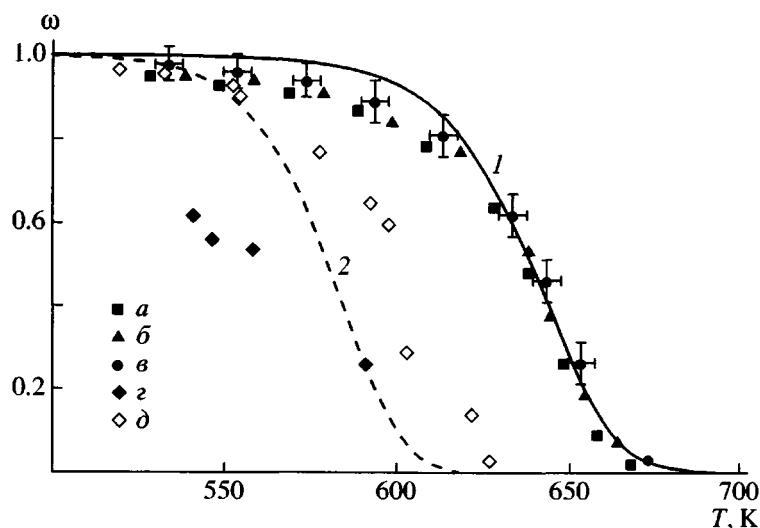
$$\omega = \exp\left[-\frac{Z}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] \quad (2)$$

$$\omega = \exp\left[-Z\tau_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right], \quad (3)$$

где  $\tau_0$  – время выдержки образца при температуре  $T$ ,  $T_0$  – начальная температура интегрирования (для указанных в табл. 1 значений  $E$  интеграл в выражении (2) не зависит от  $T_0$  при  $T_0 \leq 300$  К).

Для ПТФЭ, ПС и К-1 расчетные значения  $\omega(T)$  при  $p \leq 0.1$  МПа удовлетворительно совпадают с

E-mail: fcdt@monnet.ru (Коптелов Александр Александрович).



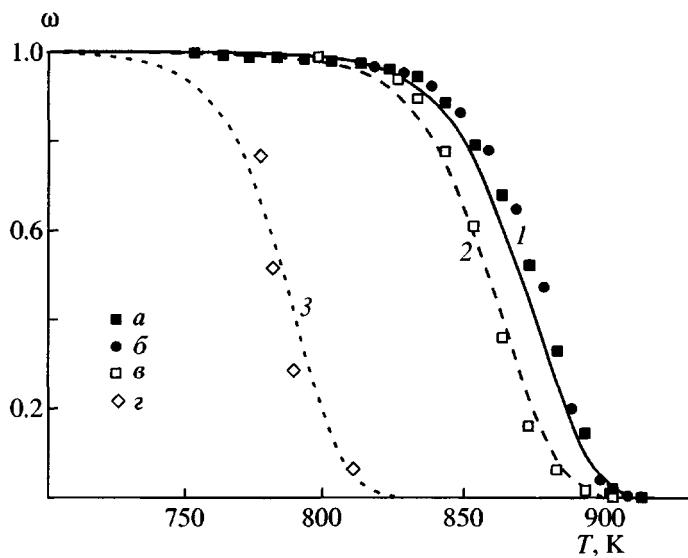
**Рис. 1.** Экспериментальные (точки *a*–*d*) и расчетные (кривые 1, 2) кривые разложения ПММА при различном давлении гелия в динамическом (точки *a*–*c*, кривая 1) и изотермическом режиме (точки *g*, *d*, кривая 2).  $b = 0.330$  град/с; время выдержки при каждой температуре  $t_0 = 1800$  с.  $p = 13$  Па (*a*), 0.1 МПа (*b*), 7.0 МПа (*c*) и  $1.3 \times 10^3$  Па [1] (*g*, *d*);  $M_w = 1.5 \times 10^5$  (*g*) и  $5.1 \times 10^6$  (*d*). 1 – расчет при  $b = \text{const}$  по формуле (2), 2 – расчет при  $T = \text{const}$  по формуле (3).

результатами как динамических, так и изотермических опытов. Некоторые отличия данных опыта и расчета для ПММА связаны с многостадийностью процесса его разложения [5] и зависимостью  $E$  и  $Z$  от среднемассовой молекулярной

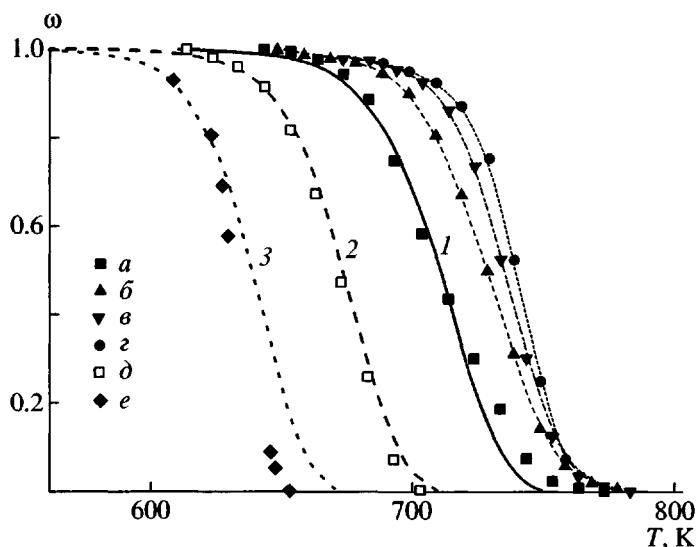
массы полимера  $M_w$  [1]. В целом приведенные данные позволяют полагать, что для каждого из исследованных материалов механизм брутто-процессов полимер  $\rightarrow$  газ в вакууме и при  $p = 0.1$  МПа – один и тот же (по крайней мере при скоростях нагревания  $b \leq 10$  град/с, для которых уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные [6]), а их скорость лимитируется скоростью химических реакций.

В ТГ-опытах с ПММА и ПТФЭ кривые  $\omega(T)$  при  $p = 0.1$  МПа и максимальных давлениях  $p_{\max}$  (табл. 1) в пределах погрешностей измерений совпадают; в опытах с ПС и К-1 с ростом  $p$  кривые смещаются в сторону высоких температур (максимальное смещение  $\Delta T_{\max}$  при  $p_{\max}$  по сравнению с  $p = 0.1$  МПа – соответственно 34 и 23 К). Различия в характере ТГ-кривых с изменением давления могут быть обусловлены изменением как хода химических реакций, так и скоростей внутренней диффузии продуктов разложения или их испарения; ниже даны приближенные оценки влияния давления на эти процессы.

Состав продуктов разложения исследованных полимеров принципиально различен: для ПММА и ПТФЭ это в основном мономеры, значительная часть продуктов разложения ПС и К-1 – это фракция, находящаяся при  $T = 298$  К и  $p = 0.1$  МПа в конденсированном состоянии (“фракция  $V_{pyr}$ ” [1]); ее



**Рис. 2.** Экспериментальные (точки *a*–*g*) и расчетные (кривые 1–3) кривые разложения ПТФЭ при различном давлении азота в динамическом (точки *a*–*c*, кривые 1, 2) и изотермическом режиме (точка *g*, кривая 3).  $b = 0.717$  (а, б, 1) и 0.383 град/с (в, 2);  $t_0 = 3600$  с (г, 3).  $p = 0.1$  (а, в), 5.0 (б) и  $<800$  МПа [1] (г). 1, 2 – расчет по формуле (2), 3 – расчет по формуле (3).

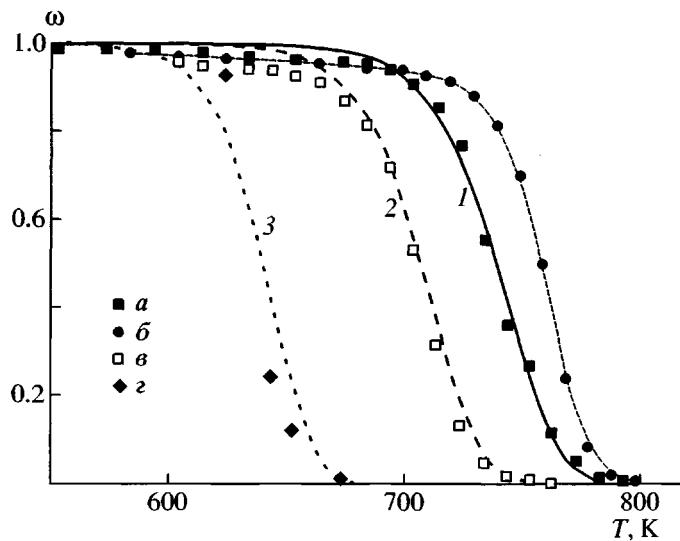


**Рис. 3.** Экспериментальные (точки *a*–*e*) и расчетные (кривые 1–3) кривые разложения ПС при различном давлении азота в динамическом (точки *a*–*d*, кривые 1, 2) и изотермическом режиме (точка *e*, кривая 3).  $b = 0.750$  (*a*–*c*, 1) и  $0.083$  град/с (*d*, 2);  $\tau_0 = 1800$  с (*e*, 3).  $p = 0.1$  (*a*, *d*),  $1.0$  (*b*),  $2.0$  (*c*),  $6.0$  МПа (*e*) и  $\sim 1.3 \times 10^{-3}$  Па [1],  $M_w = 2.3 \times 10^5$  (*e*). 1, 2 – расчет по формуле (2), 3 – расчет по формуле (3).

выход и средняя молекулярная масса ( $M$ ) приведены в табл. 1. С ростом давления скорость обратимых реакций с участием газов может существенно изменяться; в нашем случае к таким реакциям можно отнести лишь процесс полимеризация–деполимеризация. Система мономер–полимер находится в равновесии при  $T < T_{lim}$  ( $T_{lim}$  – предельная температура полимеризации [7]) (табл. 2). Приведенные в табл. 1 температуры основного интервала разложения ( $T_{0.9} \leq T \leq T_{0.1}$ , где  $T_{0.9}$  и  $T_{0.1}$  соответствуют  $\omega = 0.9$  и  $0.1$  при данных  $b$ ) превышают как нормальные температуры кипения  $T_s$  мономеров (табл. 2), так и их критические температуры  $T_{cr}$ , поэтому мономеры при любых значениях  $p$  образуются в газообразном состоянии. С повышением давления мономера ( $p_m$ ) величины  $T_{lim}$  могут значительно возрастать [8]. Однако в условиях опыта  $p_m < 100$  Па [3], и смещение равновесия с ростом давления в сторону образования полимера практически исключается.

Неизменность механизма протекания химических реакций с увеличением давления в определенной мере подтверждается результатами измерений  $\Delta H_d$  в среде аргона (табл. 1): различия в значениях  $\Delta H_d$  для ПММА, ПС и К-1 при  $p = 0.1$  МПа и  $p = p_{max}$  статистически незначимы. Для ПММА, как и следовало ожидать, тепловой эффект  $\Delta H_d$  близок к взятой с обратным знаком теплоте полимеризации  $\Delta H_{pol}$  (табл. 2). Разложение ПС и К-1 сопро-

вождается поглощением тепла, существенно меньшим  $|\Delta H_{pol}|$ , поскольку образование продуктов разложения с относительно высокой ММ сопровождается разрывом меньшего числа химических связей.



**Рис. 4.** Экспериментальные (точки *a*–*g*) и расчетные (кривые 1–3) кривые разложения резиновой смеси К-1 при различных давлениях гелия в динамическом (точки *a*–*c*, кривые 1, 2) и изотермическом режиме (точка *g*, кривая 3).  $b = 0.458$  (*a*, *b*, 1) и  $0.084$  град/с (*c*, 2);  $\tau_0 = 10800$  с (*g*, 3).  $p = 0.1$  (*a*, *b*, *g*) и  $6.0$  МПа (*c*). 1, 2 – расчет по формуле (2), 3 – расчет по формуле (3).

**Таблица 1.** Параметры процессов термического разложения исследованных полимеров\*

Поли- мер	$E$ , кДж/моль	$Z$ , $\text{с}^{-1}$	$b$ , град/с	$T_{0.9}$ , К	$T_{0.1}$ , К	$p_{\max}$ , МПа	$\Delta T_{\max}$ , К	Фракция $V_{pyr}$ [1, 6]		$\Delta H_d$ , кДж/кг	
								выход, %	$M$	$p = 0.1$ МПа	$p = p_{\max}$
ПММА	184	$1.45 \times 10^{13}$	0.330	576	658	7.0	—	<5	690	$540 \pm 38$	$521 \pm 56$
ПТФЭ	337 [18]	$4.70 \times 10^{18}$ [18]	0.717	840	896	5.0	—	<2	—	—	—
ПС	230	$2.50 \times 10^{15}$	0.750	679	741	6.0	34	32–47	260–480	$530 \pm 48$	$545 \pm 62$
К-1	222	$8.31 \times 10^{13}$	0.450	703	766	6.0	23	~80	$500 \pm 100$	$440 \pm 38$	$460 \pm 54$

\* Параметры уравнения (1)  $E$  и  $Z$  для ПММА, ПС и К-1 найдены интегральными методами по сериям ТГ-кривых, полученных при  $0.05 < b < 1.0$  град/с.

**Таблица 2.** Свойства мономеров (данные работ [1, 7, 8, 16, 17])

Полимер	Мономер	$T_s^*$ , К	$T_{cr}$ , К	$T_{lim}^{**}$ , К	Выход, %	$\Delta H_{pol}^{***}$ , кДж/кг
ПММА	ММА	372	543	446 (г)	>93	-546...-579
ПТФЭ	ТФЭ	197	306	953 (ж)	>93	-1550
ПС	Стирол	417	646	548 (г)	~50	-644...-683
К-1	Этилен	169	282	624 (г)	<1	-3900
	Пропилен	224	365	510 (г)	<1	-1950

\* Температуры кипения при  $p = 0.1$  МПа.

\*\* В скобках указано фазовое состояние мономера: ж – жидкость, г – газ при  $p_m = 0.1$  МПа.

\*\*\* Данные приведены для полимеризации в системе жидкий мономер–конденсированный полимер.

Состав фракций  $V_{pyr}$  не поддается анализу, поэтому дальнейшие приближенные расчеты проведем для диффузии вещества  $C_{30}H_{62}$  ( $M = 422$ ; для  $n$ -парафина с этой формулой  $T_s = 719$  К) внутри образцов ПС и его испарения с поверхности образцов. Можно показать, что порядок величин приведенных ниже количественных оценок не изменится, если расчеты проводить для реальной смеси газов с приблизительно той же средней  $M$ , обнаруженных в  $V_{pyr}$  ПС (тример, тетрамер и т.д.); соединение  $C_{30}H_{62}$  в продуктах разложения ПС не присутствует и взято лишь потому, что его термодинамические свойства известны или могут быть рассчитаны с большей достоверностью. При  $T \geq 673$  К ПС представляет собой вязкотекущую среду с  $M_w \sim 10^4 \dots 10^5$ . Многочисленные эмпирические формулы для расчета коэффициента диффузии  $D$  в системе жидкость–жидкость дают сопоставимые результаты; согласно одной из них [9],  $D \sim M_w^{0.5} T \mu^{-1} V_A^{-0.6}$ , где  $\mu$  – вязкость среды;  $V_A$  – мольный объем диффундирующего вещества. Используя значения  $\mu$ , известные для  $T = 473$  К [10], и пересчитывая их на  $T = 673 \dots 773$  К в приближении постоянства энергии активации вязкого течения (90 кДж/моль [11]), получим для дан-

ного диапазона  $T$  и  $M_w$  значения  $D$  в пределах от  $10^{-8} \dots 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. При  $D \sim 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с характерное время диффузии  $d^2/D \sim 1$  с, что много меньше времени разложения. Приведенные оценки справедливы для однофазного раствора, однако скорость переноса продуктов разложения внутри полимера может дополнительно резко интенсифицироваться за счет известного эффекта расслоения таких растворов при высоких температурах [12].

Скорость диффузии жидких продуктов внутри полимера, по-видимому, не зависит от давления. Однако такая зависимость должна проявляться при их испарении внутри полимера (в полостях, микрокапиллярах) и с его поверхности. Оценим диффузионно-конвективный поток пара  $C_{30}H_{62}$  с поверхности образца в азоте в равновесных условиях по формуле Стефана [13]

$$q = \frac{D_{sg} M_s p}{RTL} \ln \frac{p - p_{s\infty}}{p - p_s}, \quad (4)$$

где  $D_{sg}$  – коэффициент диффузии пара в газе;  $M_s$  – молекулярная масса пара;  $p_s$  и  $p_{s\infty}$  – давление пара над поверхностью и вдали от нее; при испарении с поверхности  $L$  – толщина диффузионного погра-

ничного слоя. В нашем случае  $p_{\infty} \approx 0$ ;  $L$  естественно положить равной радиусу тигля [3] ( $L \sim r = 3 \times 10^{-3}$  м). По данным работы [9],  $D_{sg} \sim T^a p^{-1} f(M_s, M_g, \sum v_s, \sum v_g)$ , где  $M_g$  – молекулярная масса газа,  $\sum v_s$  и  $\sum v_g$  – суммы атомных диффузионных объемов пара и газа. При  $a = 1.75$  расчетные значения  $D_{sg}$  при 673 К с ростом давления азота от 0.1 до 6.0 МПа изменяются от  $1.4 \times 10^{-5}$  до  $2.4 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с, а при 773 К – от  $1.8 \times 10^{-5}$  до  $3.0 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. С повышением общего давления  $p_s$  увеличивается [14]; если взаимодействие пара с газом не учитывать, то имеем:  $p_s = p_{s0} \exp[V_{cond}(p - p_{s0})/RT]$ , где  $V_{cond}$  – мольный объем жидкости,  $p_{s0}$  – давление насыщенного пара в отсутствие газа. Значения  $p_{s0}$  рассчитывали по уравнению Клапейрона–Клаузиуса исходя из того, что для высокомолекулярных  $n$ -алканов в расчете на 1 кг их массы теплота испарения при температурах, достаточно далеких от критической (для C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>  $T_{cr} \sim 890$  К [9]), имеет приблизительно постоянное значение (~300 кДж [15]). С учетом зависимости  $p_s(T, p)$  потоки пара  $n$ -C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, рассчитанные по формуле (4), при различных величинах  $T$  и  $p$  имеют значения, представленные в табл. 3.

В последней строке табл. 3 приведены потоки  $q_x$ , определяемые скоростью брутто-процесса газификации ПС (при  $p = 0.1$  МПа) и рассчитанные по формуле:  $q_x = 0.8m_0/[(\tau_{0.9} - \tau_{0.1})S]$ , где  $\tau_{0.9}$  и  $\tau_{0.1}$  – моменты времени, соответствующие при данных  $E$  и  $Z$   $\omega = 0.9$  и 0.1 в гипотетических опытах при  $T = \text{const}$ ;  $S$  – площадь поверхности испарения. При  $p = 0.1$  МПа и  $b = 0.750$  град/с экспериментальное значение потока  $q_{exp} \sim 4 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> с.

Из этих приближенных оценок следует, что при низких давлениях скорость суммарного процесса газификации ПС значительно меньше скорости испарения продуктов разложения, т.е. скорость брутто-процесса разложения ограничивается скоростью химических реакций. С ростом давления интенсивность испарения продуктов с большой ММ резко замедляется и может стать лимитирующей стадией для брутто-реакции полимер  $\rightarrow$  газ, что и приводит к сдвигу кривых  $\omega(T)$  в сторону высоких температур. При дальнейшем повышении температуры с постоянной скоростью это замедление частично компенсируется увеличением  $p_s$  компонентов фракции  $V_{pyr}$ . Кроме того, рост температуры с одновременным

Таблица 3. Потоки пара  $q$  с поверхности образца ПС при различных температурах и давлениях

Давление, МПа	$q \times 10^4$ , кг/м <sup>2</sup> с				
	673 К	698 К	723 К	748 К	773 К
0.1	97.0	280.0	–	–	–
2.0	5.0	11.0	25.0	54.0	110.0
6.0	2.3	5.0	11.0	22.0	43.0
$q_x$	0.53	2.3	9.1	33.0	110.0

увеличением времени пребывания высокомолекулярных продуктов в горячей зоне, вероятно, способствует быстрому крекингу нестабильных “осколков” макромолекул. В результате наблюдаемая на опыте скорость разложения ( $-d\omega/dT$ ) ПС и К-1 при  $p > 0.1$  МПа и  $\omega < 0.8$  существенно возрастает. Температуры окончания разложения каждого из этих материалов практически не зависят от давления в диапазоне 0.1–6 МПа в условиях нагревания с одной и той же скоростью (0.75 град/с для ПС и 0.45 град/с для К-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
3. Коптелов А.А. // Конверсия в машиностроении. 2002. № 4. С. 74.
4. Зеленев Ю.В., Коптелов А.А., Шленский О.Ф. // Пласт. массы. 2000. № 10. С. 24.
5. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
6. Коптелов А.А., Каразов С.В. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2002. № 3. С. 62.
7. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
8. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
10. Фокс Т., Гратч С., Лошек С. // Реология. Теория и приложения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
13. Шорин С.Н. Теплопередача. М.: Высшая школа, 1964.
14. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Госхимиздат, 1953.
15. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
16. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
17. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3.
18. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978.

## Features of Thermal Degradation of Polymers under Pressures above Atmospheric

A. A. Koptelov\*, S. V. Karyazov\*, and O. F. Shlenskii\*\*

\*Soyuz Federal Center of Dual Technologies,  
ul Akademika Zhukova 42, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140090 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Abstract**—The thermal degradation of a number of polymers was studied by thermogravimetry and calorimetry in the medium of inert gases at pressure  $p \leq 7$  MPa. It was shown that the thermogravimetric curves of polystyrene and EPDM-40-based compositions shift to higher temperatures with the increasing pressure probably due to a reduction in the rate of evaporation of a relatively high molecular mass compounds occurring in the degradation products of these polymers. Temperature dependences of the loss in weight for polymers, which mostly produce monomers upon thermal degradation (PMMA, PTFE), were found to be pressure-independent.