



С. МАДОРСКИЙ

**ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАЗЛОЖЕНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ**

**THERMAL DEGRADATION
OF
ORGANIC POLYMERS**

SAMUEL L. MADORSKY
National Bureau of Standards
Washington, D. C.

INTERSCIENCE PUBLISHERS
A Division of John Wiley & Sons, Inc.
New York • London • Sydney

1964

С. Мадорский

**ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАЗЛОЖЕНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ**

Перевод с английского

*канд. хим. наук Д. Г. ВАЛЬКОВСКОГО, Я. С. ВЫГОДСКОГО,
канд. хим. наук С. П. КРУКОВСКОГО*

Под редакцией

доктора хим. наук С. Р. РАФИКОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1967



Книга посвящена вопросам, тесно связанным с важной проблемой продления срока службы полимерных материалов. Приводятся исчерпывающие сведения по термической деструкции полимеров — данные, необходимые для создания теплостойких и термостабильных полимеров, разработке методов и условий переработки полимеров, а также рационального использования их в различных областях.

Описываются аппаратура и методики проведения исследований; основное внимание уделяется результатам изучения деструкции полимеров и сополимеров стирола, олефинов, винилацетата, акрилонитрила, изопрена, фенолформальдегидных смол и материалов на основе целлюлозы.

Книга предназначена для широкого круга химиков — научных сотрудников, инженеров и техников, работающих в области химии и технологии полимеров.



Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с непрерывным ростом производства и применения полимерных материалов исключительное значение приобретают вопросы сохранения их первоначальных свойств в условиях переработки и эксплуатации. Поэтому за последние годы внимание ученых все больше привлекают вопросы изучения необратимых изменений строения и свойств полимеров под влиянием внешних воздействий, а также выяснение механизма сложных химических превращений полимеров под действием высоких температур, кислорода, света, механических нагрузок и радиации.

Эта область химии полимеров развивается чрезвычайно быстро, и накопившийся огромный материал требует систематизации и обобщения. Между тем, несмотря на огромный научный интерес и практическое значение вопросов старения и стабилизации полимеров, до настоящего времени на русском языке появились лишь две монографии (Грасси Н. Г., Химия процессов деструкции полимеров, Издательский центр, М., 1959; Гордон Г. Я., Стабилизация синтетических полимеров, ГХИ, М., 1963).

Рекомендуемая вниманию читателей монография Мадорского является весьма удачным обобщением данных по исследованию кинетики и механизма разложения полимеров при высоких температурах. Хотя термическое разложение — это лишь частный случай старения полимеров, тем не менее оно имеет важное значение для теории и практики с различных точек зрения.

Во-первых, знание кинетики и механизма термического разложения чрезвычайно важно для разработки рациональной технологии переработки полимеров, поскольку многие полимеры имеют тенденцию к необратимым изменениям и разложению при температурах ниже их температуры течения или плавления.

Во-вторых, многие полимеры предназначаются для использования при высоких температурах, когда кратковременные тепловые нагрузки могут достигать сотен и даже тысяч градусов.

В-третьих, термическое разложение может быть использовано для направленного изменения состава, строения и свойств полимеров и может служить методом получения новых полимерных материалов с ценными техническими свойствами. В качестве примера

можно привести методы получения карбонизованных термостабильных волокнистых материалов с полупроводниковыми свойствами, образующихся при направленном термическом разложении полиакрилонитрила, целлюлозы, поливинилхлорида и др.

Наконец, систематическое исследование зависимости термостабильности полимеров от их строения позволяет обоснованно подойти к синтезу новых полимеров с заданной термостабильностью.

Не все эти вопросы нашли детальное обсуждение в предлагаемой книге, тем не менее вопросы, освещенные в ней, имеют весьма существенное значение для последующих исследований в данной области. Основными достоинствами монографии Мадорского являются ее методическая направленность и серьезная попытка установить зависимость механизма разложения полимеров от их строения и условий термического воздействия.

Автор книги С. Мадорский — известный исследователь, длительное время проработавший в Национальном бюро стандартов США, при написании монографии использовал обширный материал, накопленный в этом центре за последние 20 лет. К сожалению, автор недостаточно использовал данные других исследователей, особенно плохо освещены работы советских ученых. В результате этого многие обобщения автора носят несколько субъективный характер и не подкреплены достаточными экспериментальными данными. В частности, автор совершенно не рассматривает вопросы существенных изменений строения и свойств полимеров при небольших дозах термического воздействия, когда рекомендуемые автором методы исследования термической деструкции не в состоянии обнаружить эти изменения. Увлекаясь качественной и количественной характеристикой летучих, автор недостаточно и односторонне освещает те структурные изменения в полимерном остатке, которые позволяют полнее представить механизм сложных химических превращений. Автор рассматривает по существу только деструктивные превращения полимеров, не уделяя должного внимания процессам структурирования, характерным для многих классов полимеров.

Тем не менее мы надеемся, что читатель найдет в книге Мадорского много ценных и полезных методических указаний по экспериментальному исследованию процессов термического разложения и простейшим методам графической и математической обработки полученных результатов, а сделанные автором обобщения о зависимости термостабильности от строения полимеров помогут широким кругам химиков в поисках путей синтеза новых полимеров с заданной термостабильностью.

В переводе книги принимали участие канд. хим. наук С. Круковский (гл. I — III, VIII, IX), канд. хим. наук Д. Вальковский (гл. IV — VII) и Я. Выгодский (гл. X — XVII).

С. Р. Рафигов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Теоретические аспекты термической деструкции органических полимеров рассмотрены рядом исследователей. В монографиях Еллинека и Грасси много внимания уделено рассмотрению вопросов деструкции вообще и термической деструкции в частности с экспериментальной точки зрения. Однако об особенностях термической деструкции в этих работах говорится очень мало. Мне представлялось, что необходима монография, посвященная исключительно рассмотрению термической деструкции полимеров.

При написании этой книги я основывался в значительной степени на результатах работ, проведенных мною и моими сотрудниками в Национальном бюро стандартов США. В связи с небольшим объемом книги мне пришлось ограничиться обсуждением лишь наиболее существенных проблем термической деструкции некоторых важнейших классов полимеров.

При делении книги на главы и установлении последовательности их расположения я руководствовался следующими соображениями. Наиболее существенным было, например, желание подчеркнуть, что термические свойства полимеров в значительной мере зависят от их стереохимии и что незначительное изменение расположения атомов в основной цепи или в боковых группах макромолекулы может оказать решающее влияние на механизм деструкции, термостабильность, кинетику и на состав продуктов деструкции. Так, при рассмотрении полимеров группы стирола легко заметить, что замена α -атома водорода на группу CN приводит к снижению термостабильности полимера и увеличению выхода мономера примерно с 40 до 100 вес. %. Аналогичное замещение у полиакрилатов также снижает их термостабильность, выход мономера при этом увеличивается с 0,7 до 90—95%.

Располагая галогенсодержащие полимеры непосредственно за полиолефинами, я хотел подчеркнуть те изменения термостабильности, которые вызываются заменой всех или части атомов водорода на атом хлора или фтора.

Другим соображением, лежащим в основе последовательности расположения материала, является практическое применение полимера. Так, в случае полимеров, используемых в качестве каучуков, за полиакрилонитрилами следует полибутадиен и его сополимеры со стиролом и акрилонитрилом, а затем полиизопрен и натуральный каучук. Точно так же в случае полимеров, используемых для получения волокон, за целлюлозными материалами идут полиамиды (найлоны) и полиэтилентерефталат.

Самуэль Л. Мадорский

Вашингтон,
апрель 1964 г.

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий влияние повышенных температур на стабильность природных и синтетических полимеров вызывало значительно больший интерес и исследовалось гораздо интенсивнее, чем влияние света, механических воздействий, ультразвуковых колебаний и инфракрасного, ультрафиолетового или γ -излучения. Цель настоящей книги — дать критический обзор работ, посвященных изучению влияния тепла на органические полимеры, основная цепь которых состоит из атомов углерода, а в некоторых случаях содержит также азот или кислород¹.

Исследования термических свойств полимеров, в частности их термической деструкции, имеют первостепенное значение с научной точки зрения. Они помогают выяснить молекулярную структуру, например последовательность расположения элементарных звеньев или мономерных единиц и боковых групп в цепи полимера или сополимера, характер концевых групп цепи и поперечных связей между цепями. Такие исследования, кроме того, помогают выяснить степень прочности связей, удерживающих молекулы полимера вместе, кинетику деполимеризации, влияние времени, температуры, давления и других параметров на скорость и состав продуктов деструкции.

Исследования термической деструкции полимеров имеют также чрезвычайно важное значение с практической точки зрения. Они не только объясняют поведение полимеров в условиях воздействия высоких температур и помогают в отборе самого подходящего типа из существующих уже материалов, но, что иногда даже важнее, дают возможность предопределить структуру и пути синтеза новых материалов с заданными свойствами.

Природные и синтетические полимеры в последнее время все шире и шире применяются в новых областях науки, техники и промышленности, где используемые температуры значительно выше

¹ Согласно терминологии, принятой в настоящее время в русской научной литературе, первую группу полимеров называют карбоцепными, а вторую — гетероцепными (см. К о р ш а к В. В., Р а ф и к о в С. Р., Введение к изучению высокомолекулярных соединений, изд-во АН СССР, М.—Л., (1946). Поэтому в дальнейшем будут использоваться эти термины.—Прим. ред.

обычных. Эти материалы очень часто подвергаются воздействию высоких температур во время их переработки, например в процессе прессования, экструзии или литья, поэтому очень важно знать, какое воздействие оказывает тепло на полимеры и как устранить это воздействие, если оно нежелательно.

Большое число синтетических полимеров используется в качестве исходных веществ в производстве смол, волокон и тканей; это — поливинилхлорид, поливинилиденфторид, полиамиды, полиэтилен, полипропилен, полиакрилонитрил, политрифторхлорэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен (тефлон) и многие другие.

Проблема воспламеняемости синтетических полимеров и природных полимеров типа целлюлозы, ее производных и модификаций представляет большой интерес. В настоящее время большое число исследований посвящено изучению этой проблемы и поискам методов превращения указанных полимеров в материалы, более устойчивые к действию тепла и пламени.

Некоторые полимеры отличаются легкостью и прочностью на разрыв, т. е. такими свойствами, которые делают их ценными конструкционными материалами в автомобиле-, самолето- и судостроении и т. д. Само собой разумеется, что пожар на самолетах, судах и т. д. значительно опаснее, чем на других объектах. Понимание реакций, происходящих при термической деструкции полимеров, поможет при выборе подходящих конструкционных материалов и превращении их в материалы, более устойчивые к действию тепла и пламени.

В связи с тем что полимеры имеют небольшой удельный вес и являются электроизоляторами, они широко применяются в электрических и электронных приборах и приспособлениях. Опасность воздействия тепла и огня в этом случае очевидна, и здесь также полезно знать термические свойства используемых полимеров.

Чрезвычайно важная область применения полимерных материалов связана с космической техникой. Здесь вследствие их легкости, прочности на разрыв, тепло- и электроизоляционных свойств и хорошей формуемости полимеры широко используются при изготовлении ракет, управляемых снарядов, спутников и космических кораблей. Одним из наиболее важных назначений полимеров является использование их в качестве внешнего покрытия космических кораблей для защиты от высоких температур. Такое применение полимеров основано в первую очередь на том, что их термическая деструкция в большинстве случаев представляет собой эндотермическую реакцию и поэтому в процессе деструкции происходит поглощение тепла за счет превращения тепловой энергии в химическую. Во-вторых, в отличие от огнеупоров и металлов полимеры — плохие проводники тепла и, следовательно, они препятствуют быстрому притоку

тепла внутрь космического корабля, как это было бы в случае использования огнеупоров или металлов. В связи с космической программой были проведены многочисленные исследования по определению термических свойств полимеров, продуктов их деструкции и кинетики реакций, протекающих во время пиролиза.

Для полного понимания механизма термической деструкции органических полимеров необходимо в первую очередь располагать сведениями об изменении молекулярного веса полимера в зависимости от температуры и степени деструкции, качественном и количественном составе летучих и нелетучих продуктов деструкции, скорости и энергии активации процессов деструкции.

В литературе имеется очень мало сведений относительно изменения молекулярного веса в зависимости от температуры и степени деструкции. Такие исследования проведены только для нескольких полимеров. Из имеющихся сведений видно, что молекулярный вес вначале, когда потеря веса составляет несколько процентов, падает очень быстро, а затем уменьшение молекулярного веса происходит медленно¹.

Что касается природы продуктов деструкции, то систематические работы по качественному и количественному анализу их были начаты лишь в последнее время. Накопленные к настоящему времени данные показывают, что некоторые полимеры, например политетрафторэтилен и поли- α -метилстирол, в случае пиролиза в вакууме при температурах до $500\text{--}600^\circ$ образуют мономер почти со 100%-ным выходом, тогда как при пиролизе полиэтилена, протекающем в сходных условиях, образуется смесь углеводородных фрагментов цепи с молекулярным весом от 16 (CH_4) до ~ 1000 . Промежуточное положение занимают полимеры, при пиролизе которых образуется смесь мономеров и фрагментов цепи различных размеров. Кроме того, есть полимеры, подобные поливинилхлориду, поливинилфториду и полиметилакрилату, среди продуктов пиролиза которых наряду с фрагментами, являющимися частью цепи, наблюдаются продукты, по своей структуре не имеющие отношения к исходной полимерной цепи.

Если температура пиролиза превышает 500° , то природа летучих продуктов любого полимера в значительной степени зависит от применяемой температуры.

Большинство описанных в литературе экспериментальных работ по пиролизу проведено при температурах до $400\text{--}500^\circ$. Однако

¹ Это указание автора справедливо по отношению лишь к определенной группе полимеров (полиметилметакрилат, полиизобутилен и т. п.), при распаде которых по радикальному механизму константа передачи цепи намного меньше константы роста. В большинстве случаев деструкция полимера сопровождается одновременным возникновением разветвленных макромолекул и трехмерных структур, вследствие чего, начиная с ранних стадий, наблюдается повышение средневесового молекулярного веса.— *Прим. ред.*

некоторые опыты были выполнены при температурах значительно выше указанных.

Полученные результаты показывают, что чем выше температура, тем сильнее происходит расщепление продуктов деструкции на более мелкие осколки. При сравнении пиролиза в вакууме с пиролизом в нейтральной атмосфере автором установлено, что более глубокое расщепление продуктов деструкции наблюдается тогда, когда пиролиз проводится в атмосфере инертного газа.

Хотя исследование пиролиза и природы продуктов деструкции проводилось в некоторых случаях при температурах вплоть до 1200° , изучение скоростей деструкции ограничивалось температурами порядка 500 — 600° . Это ограничение является результатом неустрашимых трудностей, возникающих при изучении скоростей реакций при высоких температурах. Так, например, в случае политетрафторэтилена, одного из наиболее термостабильных полимеров, скорость потери веса в результате пиролиза при 500° составляет $\sim 1\%$ /мин [1].

Поскольку скорость деструкции в интервале 200 — 500° почти удваивается при увеличении температуры на каждые 10° , то при 1000° , например, она была бы чрезвычайно высокой. На практике эта скорость значительно ниже вследствие того, что термическая деструкция тефлона, так же как и большинства органических полимеров, — реакция эндотермическая, а также вследствие того, что низкая скорость подвода тепла в зону реакции должна существенно уменьшить ее скорость. Тем не менее при температурах выше 500° скорости деструкции чрезвычайно высоки и при их измерении придется столкнуться с громадными трудностями. Большая часть образца, а возможно, и весь образец, будет, вероятно, разлагаться и испаряться во время подъема температуры, так что реакция не будет протекать при постоянной температуре. Определенные трудности представляет также измерение высоких температур.

Все эти проблемы можно было бы в какой-то мере свести к минимуму, если нагревать тигель с образцом за счет фокусирования на нем какой-либо формы лучистой энергии, а для измерения температуры и потери веса в зависимости от времени использовать автоматические, быстро записывающие приборы.

Большинство работ по термической деструкции полимеров выполнено в вакууме в связи с тем, что при нагревании полимеров в атмосфере газа, даже инертного, диффузия летучих продуктов, образующихся внутри образца, замедляется настолько, что эти продукты могут претерпевать вторичные реакции. Кроме того, посторонний газ будет замедлять удаление летучих продуктов деструкции из горячей зоны, так что они будут претерпевать дальнейшие вторичные реакции в газообразном состоянии. Если проводить пиролиз на воздухе, то чисто термические эффекты деструкции полимера будут

маскироваться химической реакцией летучих и нелетучих продуктов деструкции с кислородом.

Другое преимущество проведения пиролиза полимеров в вакууме заключается в том, что в этом случае легче собрать и разделить летучие продукты для анализа и результаты анализа, естественно, становятся более точными. Если требуется определить влияние постороннего газа или окислительной атмосферы на термическую деструкцию полимеров, чисто термические эффекты можно вычистить из полученных таким образом суммарных эффектов.

Пиролиз полимеров, сопровождающийся испарением летучих продуктов, не является поверхностным явлением, как в случае простого испарения. Здесь испарение обусловлено образованием способных испаряться молекул во всем объеме образца полимера. Так, например, полный пиролиз 25—50 мг полистирола в вакууме при 375° занимает около 30 мин [2, 3]. Время, необходимое для испарения такого же количества неполимерного материала обычным выпариванием в вакууме при 375°, можно рассчитать с помощью уравнения Лэнгмюра [4]

$$m = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

где m — количество вещества в граммах, испаряемое с 1 см² поверхности в 1 сек ($г/см^2 \cdot сек$); P — давление пара в $дин/см^2$; M — молекулярный вес; R — газовая постоянная, выраженная в $эрг/°C/моль$. Это время составляло бы доли секунды.

Энергию активации реакции или реакций, имеющих место при термической деструкции данного полимера, можно рассчитать при помощи уравнения Аррениуса [5]

$$K = Ae^{-E/RT}.$$

Если это уравнение переписать как

$$-E = 4,574 \cdot 10^{-3} \left[\frac{d(\log K)}{d\frac{1}{T}} \right],$$

то можно определить энергию активации в $ккал/моль$.

Для того чтобы воспользоваться этим уравнением, необходимо знать скорости реакции при нескольких температурах. Существует ряд методов измерения скоростей реакций; ниже приведены наиболее важные из них и чаще всего используемые.

Метод, основанный на определении потери веса, заключается в измерении скорости потери веса образца полимера в процессе пиролиза вследствие испарения низкомолекулярных фрагментов цепи. Измерения можно проводить путем периодического взвешивания.

вания остатка. Более изящный вариант предусматривает объединение аппаратуры для проведения пиролиза с весами, с тем чтобы образец можно было непрерывно взвешивать в процессе его пиролиза.

Метод, основанный на измерении давления, состоит в измерении скорости возрастания давления газообразных продуктов, выделяющихся из образца во время пиролиза. Его обычно применяют в тех случаях, когда продукты деструкции являются газами или имеют высокую упругость паров при обычной температуре. Давление измеряют либо с помощью манометра Пирани у выходного конца насадки (сопла), либо с помощью манометра в замкнутой системе.

*Вискозиметрический метод*¹ заключается в измерении скорости изменения вязкости остатка в зависимости от конверсии. Существует два способа оценки вязкости: 1) по вязкости расплава, в тех случаях, когда определение проводят на остатке полимера в расплавленном состоянии, и 2) по вязкости раствора, в тех случаях, когда определение проводят на растворе остатка в соответствующем растворителе.

Метод анализа концевых групп основан на измерении скорости образования во время пиролиза молекул с характерными концевыми группами типа кислотных, спиртовых, альдегидных или кетонных, которые можно идентифицировать титрованием или другим способом.

Для большинства полимеров, рассмотренных в настоящей книге, скорости реакций определялись следующим образом. Вычерчивалась кривая зависимости суммарного эффекта деструкции полимера, например потери веса (в процентах от веса исходного образца) от времени, и с помощью графического дифференцирования [6] определялись скорости реакций и затем вычерчивалась зависимость скорости (в процентах от веса образца в минуту) от количества летучих (или потери веса). Для сравнения скоростей разложения данного полимера при различных температурах значения скоростей могут быть найдены из точек кривых скорость — конверсия, соответствующих данной конверсии. Эти скорости используются как значения K при расчете энергии активации с помощью уравнения Аррениуса.

В реакциях первого порядка кривые скорости для полимеров, которые не содержат примесей и имеют высокий молекулярный вес,

¹ Использование данных изменения вязкости расплавов или растворов в ходе термического разложения и других видов старения для количественной оценки скорости и глубины процесса может привести к значительным ошибкам, так как в большинстве случаев в процессе «деструкции» изменяется структура полимера и к измененному полимеру не могут быть применены те же соотношения между вязкостью и молекулярным весом, которые справедливы для исходного полимера. — *Прим. ред.*

выходят из начала координат, постепенно поднимаются до максимума и затем равномерно падают, стремясь к нулю при 100%-ной конверсии. Максимумы на кривых скорости можно использовать в качестве констант скорости для расчета энергии активации, но лучше использовать в качестве констант скорости значения, соответствующие точке пересечения линейной части кривых скорости с осью ординат. Эти величины представляют собой кажущиеся начальные скорости, а все образцы данного полимера, подвергаемого пиролизу при различных температурах, имеют вначале одинаковый состав. При максимальных скоростях состав образцов не одинаков.

В очень редко наблюдаемых реакциях нулевого порядка скорости реакции постоянны при любой заданной температуре и их можно использовать как значения констант скоростей в уравнении Аррениуса.

Часто реакция деструкции складывается из нескольких реакций и порядок ее проявляется нечетко, в этом случае в качестве значений констант скорости можно взять максимумы или минимумы или какие-либо другие точки на кривой скорости.

В реакциях первого порядка константы скорости можно также получить другим путем [7]. Скорость пропорциональна концентрации реагирующего вещества

$$-\frac{dC}{dt} = KC,$$

где K — константа скорости, C — концентрация реагирующего вещества, t — время.

Если принять, что a — начальная концентрация реагирующего вещества, а x — уменьшение ее за время t , то концентрация вещества по истечении времени t равна $(a - x)$ и

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)$$

и

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x).$$

У некоторых полимеров термическая деструкция складывается из двух или более реакций, которые протекают либо одновременно, либо последовательно. В этом случае энергию активации рассчитывают на основании суммарной скорости деструкции.

Полимеры отличаются от других химических соединений тем, что их молекулы состоят из многократно повторяющихся звеньев или остатков мономеров. Таким образом, даже в том случае, когда молекулы имеют одинаковый химический состав, они могут сильно отличаться друг от друга по молекулярному весу.

Полимеры, кроме тех, которые обладают очень небольшим молекулярным весом, не превышающим 2000—3000, не имеют четко выраженных температур плавления и кипения, и их нельзя очистить обычными методами, такими, как перегонка, вымораживание, кристаллизация и обработка химическими реагентами. Точно так же молекулярный вес их невозможно определить обычными методами, например по снижению температуры замерзания или повышению температуры кипения растворов. Опять же исключение составляют полимеры с очень низким молекулярным весом, для которых эти методы можно использовать в ограниченной степени.

Поскольку отдельные молекулы в полимере имеют неодинаковые размеры, можно говорить только о среднем молекулярном весе полимера. Наиболее часто используют [8] среднечисловой и средневесовой молекулярные веса. Среднечисловой молекулярный вес \bar{M}_n получают делением суммарного веса всех молекул в данном образце полимера на общее число молекул

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i,$$

где $n_i = N_i / \sum N_i$ — число фракции молекул с молекулярным весом M_i . Среднечисловой молекулярный вес определяют с помощью таких методов, как измерение осмотического давления, анализ концевых групп и понижение температуры замерзания раствора (в тех случаях, когда молекулярный вес не слишком высок).

Средневесовой молекулярный вес выражается следующей формулой:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum M_i N_i} = \sum w_i M_i,$$

где

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}.$$

При измерении средневесового молекулярного веса обычно пользуются методом светорассеяния, седиментационного равновесия, ультрацентрифугирования и в некоторых случаях вискозиметрическим методом¹.

¹ Вискозиметрический метод позволяет определить средневязкостное значение молекулярного веса, выражаемое формулой

$$M_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a},$$

где a — константа в уравнении Марка Хувинка $[\eta] = KM^a$, устанавливающей зависимость между характеристической вязкостью $[\eta]$ и молекулярным весом M полимера. Значение M_v ближе к среднечисловому, и только если $a = 1$, M_v равен средневесовому молекулярному весу. — *Прим. ред.*

Приведенный ниже числовой пример покажет различие между среднечисловым и средневесовым молекулярными весами. Если полимер содержит равные количества двух видов молекул с молекулярным весом 10 000 и 100 000 [9], то среднечисловой и средневесовой молекулярные веса полимера соответственно равны 55 000 и 91 818.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., Sedlak V. A., J. Research Nat'l Bur. Standards, **51**, 327 (1953).
2. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **40**, 417 (1948).
3. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **50**, 165 (1953).
4. Langmuir I., Phys. Rev., **2**, 329 (1913).
5. Glasstone S., Physical Chemistry, 2nd. ed., Van Nostrand, Princeton, N.J., 1946, p. 1090.
6. Madorsky S. L., J. Polymer Sci., **9**, 133 (1952).
7. Glasstone S., Physical Chemistry, 2nd ed., Van Nostrand, Princeton, N. J., 1946, p. 1046.
8. Аналитическая химия под ред. Клайна Г., т. II, изд-во «Мир», М., 1965.
9. Marvel C. S., Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers, John Wiley and Sons., N.Y., 1959, p. 8.

II. АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Исследования термической деструкции органических полимеров для удобства можно разделить на две основные группы.

К первой группе относятся определения относительной термической стабильности, т. е. температур, при которых полимеры начинают заметно разлагаться, качественного и количественного состава продуктов деструкции, в том числе и состава остатка, в зависимости от температуры и давления. Другая группа включает измерение скоростей термической деструкции и определение энергий активации и порядка химических реакций, имеющих место в процессе деструкции. Установлено, что в большинстве случаев удобнее и целесообразнее с точки зрения надежности полученных результатов проводить экспериментальную работу по обоим группам исследования отдельно с использованием приборов двух различных конструкций. Основная причина этого заключается в сложном характере методики проведения эксперимента: с одной стороны, при разложении небольшого количества образца выделяется много различных продуктов, которые необходимо собрать для анализа, и, с другой стороны, скорость реакции разложения необходимо измерять в течение всего эксперимента.

Было обнаружено, что экспериментальные результаты в нескольких опубликованных работах серьезно противоречат друг другу, особенно это касается результатов определений скоростей и энергий активации. Эти противоречия, вероятно, обусловлены различиями в применяемой аппаратуре, в методиках эксперимента, в методах измерения температуры, давления и потери веса образца, а также различиями в методах анализа продуктов деструкции и т. д., используемых различными исследователями. Поэтому описание аппаратуры и методик проведения опытов, которые были использованы в большинстве работ по термической деструкции полимеров, может оказаться полезным с точки зрения понимания причин, лежащих в основе противоречий в полученных результатах и выводах. Кроме того, обсуждение этих вопросов может помочь другим исследователям избежать ошибок, которые встречаются в некоторых исследованиях по термической деструкции полимеров.

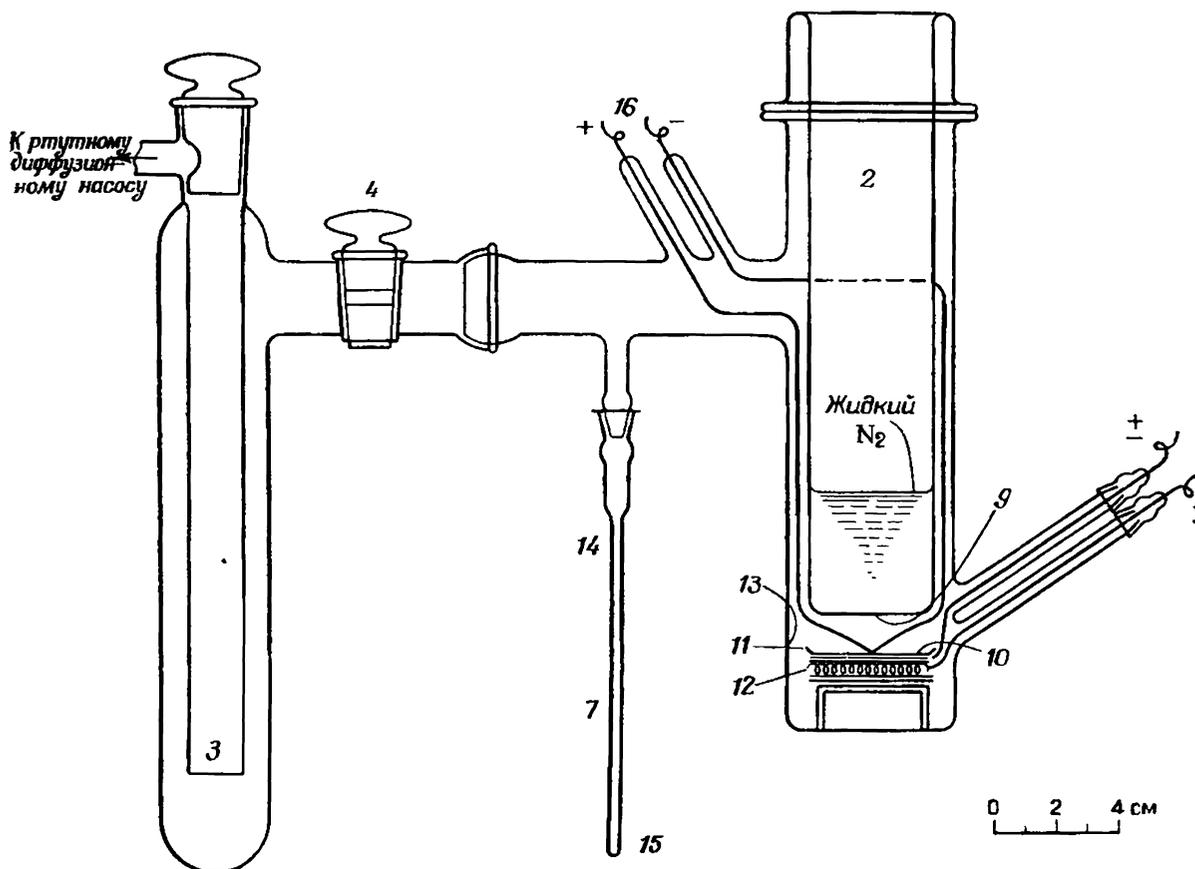
В нескольких ранних работах [1, 2] по термической деструкции натурального каучука был изучен пиролиз больших навесок полимера (1000—7200 г). Опыты проводились на воздухе при атмосферном давлении и температурах от 580 до 700°. Летучие продукты разделялись фракционной перегонкой на изопрен, дипентен и более крупные осколки цепи. Количество полученного мономера составляло от 10 до 19% от веса образца. В более поздней работе [3] образцы полиизопрена весом до 50 мг были подвергнуты пиролизу в вакууме при 300—400°, выход изопрена в этом случае составлял лишь ~5%.

Противоречивость результатов, полученных в ранних и более поздних работах, несомненно обусловлена различиями в условиях проведения опытов.

Большие размеры образца и более высокая температура и давление, использованные в ранних работах, явились причиной более глубокого распада продуктов по сравнению с найденными позднее. Образование больших количеств мономера происходило за счет распада димера (дипентена) и других крупных осколков.

Сотрудники Национального бюро стандартов [3—7] провели многочисленные исследования по термической деструкции полимеров, изучая качественный и количественный состав продуктов деструкции и кинетику реакций, протекающих при температурах от 200 до 1200°. Используемая в этой работе аппаратура для пиролиза при умеренных температурах (до 500°) изображена схематически на рис. 1 и 2. Та часть аппаратуры, в которой проводился пиролиз, представляет собой молекулярный куб, который, если бы не шлифованное соединение в верхней части, обеспечивающее доступ внутрь куба, напоминает сосуд Дьюара. Вся аппаратура изготовлена из стекла пирекс. Платиновая лодочка, в которую помещают образец, обогревается с помощью нагревательного элемента в виде тонкой спирали из платиновой проволоки, уложенной в короткой кварцевой трубке, помещенной между дисками из нержавеющей стали. Для откачки системы до 10^{-5} мм рт. ст. используются масляный и ртутный диффузионный (№ 1, рис. 2) насосы. Другой ртутный диффузионный насос (№ 2, рис. 2) удаляет газообразные, неконденсирующиеся продукты разложения из реакционной камеры. Газы, адсорбированные на внутренних стенках аппаратуры, нагревателе и лодочке, удаляются до пиролиза осторожным прогревом молекулярного куба открытым пламенем с внешней стороны и выдерживанием нагревателя при 200° в течение 1,5 час при вакуумировании системы. После такой предварительной обработки внешняя рубашка охлаждается во время пиролиза образца водой, протекающей по спиральной каучуковой трубке (не показана на рис. 1), окружающей сосуд Дьюара.

Методика удаления поглощенных газов из прибора была сначала опробована в холостом опыте без образца полимера в лодочке. При-

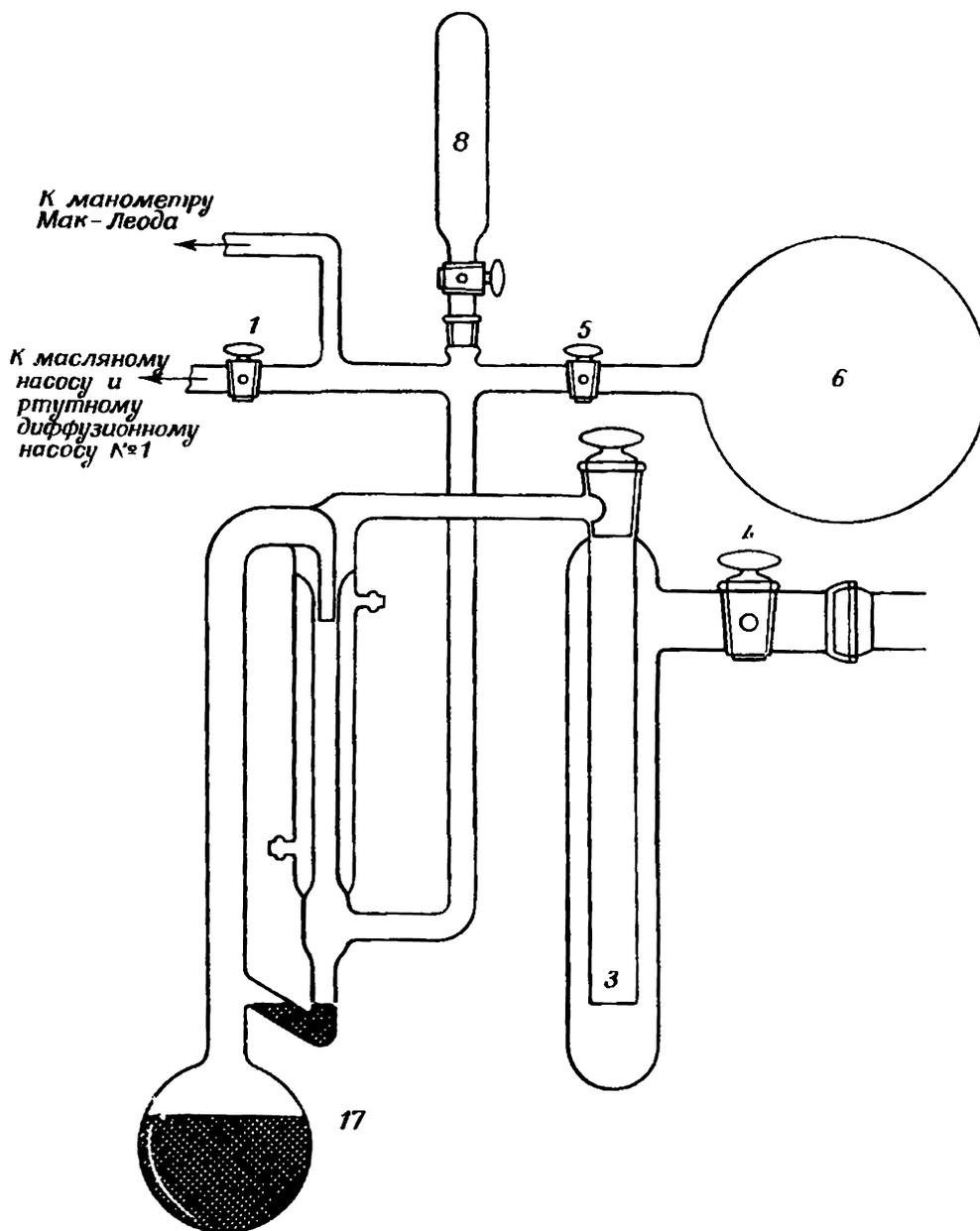


Р и с. 1. Вакуумная установка для пиролиза полимеров с молекулярным кубом типа сосуда Дьюара [3, 4]. (Обозначения см. рис. 2.)

бор отключали от масляного насоса и диффузионного насоса № 1 и нагревали лодочку 1 час при 200° и 30 мин при 400° . Собранное количество десорбированного газа, приведенное к нормальным условиям, составило 0,007 мл. Температуру пиролиза измеряли платина-платинородиевой термопарой, прикрепленной к центру лодочки с помощью точечной сварки.

После проведения нескольких опытов в таком молекулярном кубе возникло подозрение, что температура, регистрируемая термопарой, несколько завышена, так как некоторое количество тепла теряется за счет излучения с поверхности образца на поверхность холодильника с жидким азотом, расположенного над ним. Поэтому термопара была проградуирована по температурам плавления чистых солей, помещенных в лодочку; показания термопары были на 25° выше температуры образца. Все экспериментальные результаты, полученные до градуировки, были соответственно исправлены [5].

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Образец весом 20—50 мг в виде 0,5%-ного раствора в подходящем раство-



Р и с. 2. Вакуумная система, применяемая при пиролизе полимеров [3, 4] (см. также рис. 1).

1, 4, 5 — запорные краны; 2 — холодильник с жидким азотом; 3 — ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 6 — газгольдер; 7 — приемник жидкой фракции; 8 — приемник газовой фракции V_{-190} ; 9, 13 — место конденсации фракции $V_{\text{пир}}$; 10 — остаток; 11 — платиновая лодочка; 12 — нагреватель из платиновой проволоки; 14 — место запаивания; 15 — приемник фракции V_{25} ; 16 — платина-платинородневая термопара; 17 — ртутный диффузионный насос № 2.

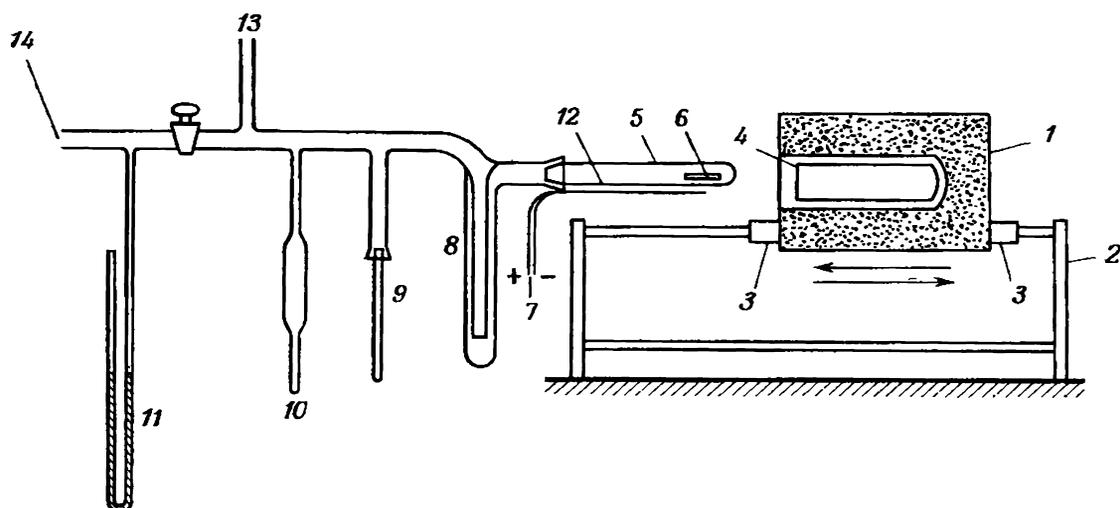
рителе помещали в платиновую лодочку, которую затем нагревали в вакууме при 100° до полного испарения растворителя. Если использовали полимер в виде порошка, то его равномерно распределяли тонким слоем по поверхности лодочки. Лодочку помещали в прибор

на нагреватель и систему вакуумировали до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст. После предварительного нагревания при 200° (см. выше) рабочую камеру отсоединяли от масляного насоса и ртутного диффузионного насоса № 1 при помощи крана 1 (рис. 2). В стакан холодильника 2 (рис. 1) и сосуд, окружающий ловушку 3, наливали жидкий азот и включали ртутный диффузионный насос № 2. После этого лодочку подогревали до требуемой температуры и выдерживали ее при постоянной температуре необходимое время. Все продукты пиролиза, за исключением тех, которые не конденсируются при температуре жидкого азота, собирались на поверхности холодильника 2. Газообразная фракция V_{-190} , не конденсирующаяся при температуре жидкого азота, собиралась в пространстве между ртутным диффузионным насосом № 2 и кранами 1 и 5. В конце опыта кран 4 закрывали, отключали диффузионный насос № 2 и газу давали возможность занять объем до крана 4. Объем между кранами 1, 4 и 5, проградуированный с помощью газгольдера 6, составлял около 2 л. Давление измеряли манометром Мак-Леода. Газы (фракция V_{-190}), собранные в приемнике, показанном на рис. 2, анализировали в масс-спектрометре. Вес газовой фракции можно определить, зная ее объем, давление и состав. Газгольдер 6 (рис. 2) использовали в том случае, когда количество выделившегося газа было больше обычного.

Для выделения фракции, летучей при комнатной температуре и нелетучей при -190° (фракция V_{25}), жидкий азот удаляли из холодильника 2 и помещали приемник 7 в сосуд с жидким азотом. Фракция V_{25} собиралась в приемнике, приемник запаивали, осторожно нагревая его маленьким пламенем кислородной горелки (без отпайки), и взвешивали. Выделенную фракцию V_{25} анализировали на масс-спектрометре.

Оставшийся на холодильнике 2 конденсат, летучий при температуре пиролиза, но нелетучий при комнатной температуре (фракция $V_{\text{пир}}$), смывали подходящим растворителем в платиновый тигель. Растворитель выпаривали и остаток взвешивали. Эту фракцию можно было анализировать на масс-спектрометре только в тех случаях, когда средний молекулярный вес ее был очень низок. В большинстве случаев средний молекулярный вес ее определяли микрокриоскопическим методом в подходящем растворителе. Остаток в лодочке также взвешивали, но обычно его не анализировали.

Часть фракции $V_{\text{пир}}$ осаждалась не на холодильнике 2, а на внутренней стенке рубашки молекулярного куба; собрать ее было трудно. Предполагают, что ее вес равен разности между начальным весом образца и суммой весов всех собранных фракций: остатка, $V_{\text{пир}}$ (которая конденсируется на холодильнике 2), V_{25} и V_{-190} . За общее количество фракции $V_{\text{пир}}$ принималась сумма рассчитанной таким образом разности и уже найденной ранее $V_{\text{пир}}$.

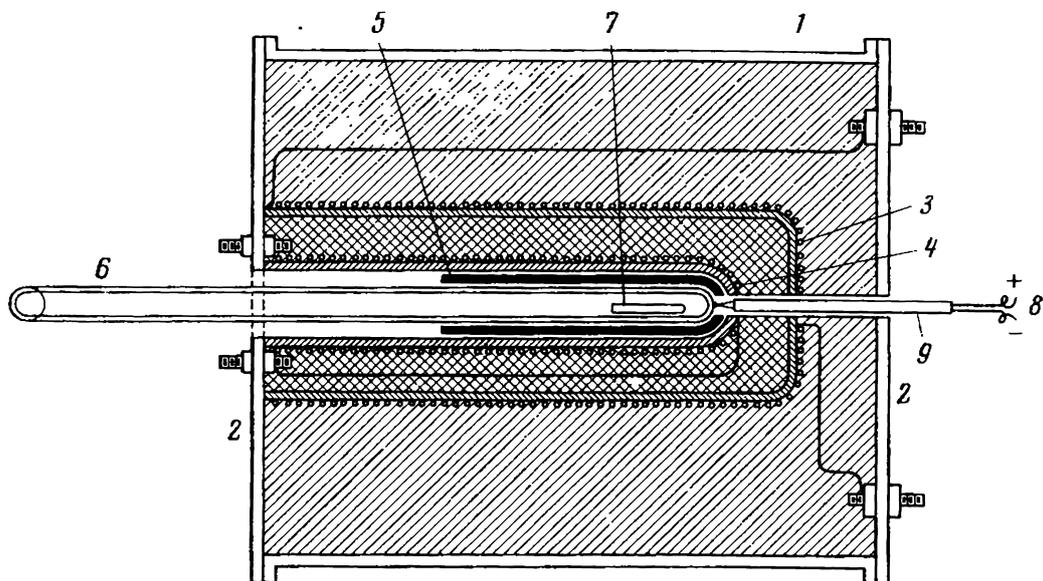


Р и с. 3. Установка для пиролиза полимеров при высоких температурах [6].

1 — электрический нагреватель, опирающийся на стальную раму (2) и снабженный роликовыми подшипниками (3), чтобы его можно было быстро перемещать в горизонтальном направлении; 4 — цилиндрический стакан из нержавеющей стали, служащий как эффективный распределитель тепла; 5 — трубка из плавленного кварца, соединенная со стеклянной вакуумной системой при помощи шлнфа; 6 — цилиндрический платиновый стаканчик, открытый с левой стороны (образец помещается в этот стаканчик близко к его дну); 7 — платина-платинородиевая термопара, которая помещена в тонкую корундовую трубку и прикреплена к трубке из плавленного кварца (5) при помощи платиновой проволоки; 8 — ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 9 — пирексная трубка для соби- рания продуктов пиролиза, летучих при комнатной температуре (фракция V_{25}); 10 — труб- ка для соби рания газообразных продуктов, летучих при температуре жидкого азота (фракция V_{-190}); 11 — манометр; 12 — место конденсации фракции $V_{\text{пир}}$; 13 — отвод к манометру Мак-Леода; 14 — отвод к диффузионному и масляному насосам.

При изучении пиролиза полимеров Мадорский и сотрудники использовали несколько других модификаций приборов, изобра- женных на рис. 1 и 2. Одна из этих модификаций показана на рис. 3 [6]. В этом приборе часть, напоминающая по форме сосуд Дьюара (рис. 1), заменена на горизонтальную трубку, изготовленную из плавленного кварца. Платина-платинородиевая термопара, прикре- пленная к кварцевой трубке снаружи, была прокалбрована в ряде холостых опытов по такой же термопаре, расположенной внутри платиновой лодочки и касающейся ее дна.

Сначала электрический нагреватель нагревали до требуемой температуры отдельно от прибора, а затем быстро передвигали его в рабочее положение. В этом приборе фракцию $V_{\text{пир}}$ собирали в труб- ке 5 в точке 12, расположенной сразу за горячей зоной, и затем смы- вали подходящим растворителем в платиновый тигель. Фракцию V_{25} конденсировали в ловушке 8 при температуре жидкого азота и перегоняли ее при комнатной температуре в приемник 9. В неко- торых случаях эту фракцию делили на две: перегонкой конденсата из ловушки 8 при температуре сухого льда в отдельный приемник 9 получали фракцию V_{-80} и перегонкой при комнатной температуре в другой такой же приемник 9 — фракцию V_{25} . Образец газообраз- ной фракции V_{-190} в приемнике 10 отпаивали и анализировали.



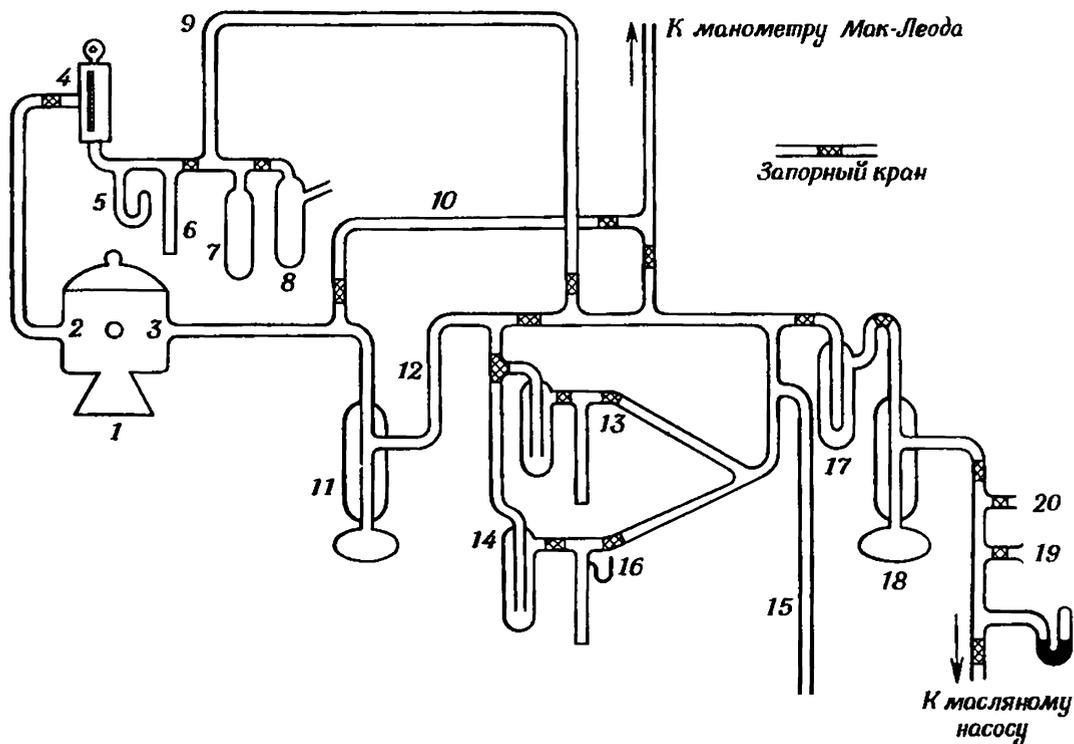
Р и с. 4. Нагреватель для пиролиза полимеров при высоких температурах [7].

1 — бронзовый цилиндр; 2 — асбестовые крышки; 3 — наружный керамический стакан, обмотанный нихромовой проволокой; 4 — внутренний алюминиевый стакан, обмотанный платиновой проволокой; 5 — тяжелый цилиндрический стакан, служащий как эффективный распределитель тепла; 6 — платиновая трубка, соединенная со стеклянной вакуумной системой; 7 — платиновый цилиндрический стаканчик (образец помещается в него близко ко дну); 8 — платина-платинородневая термопара, которая помещена в тонкую алюминиевую трубку (9) и касается дна платиновой трубки 6.

Для пиролиза при температурах вплоть до 1200° [7] кварцевую трубку с платиновой лодочкой заменяли на трубку из платины. Нагревательный элемент печи также изготавливали из платиновой проволоки; вокруг него располагали нагревательный элемент из нихромовой проволоки. Схема такого нагревателя показана на рис. 4. Массивный платиновый цилиндр 5, плотно прилегающий к муфелю нагревателя, служил для равномерного распределения тепла по всей платиновой трубке 6. Температуру в пределах от 800 до 1200° можно было поддерживать с точностью $\pm 5,0^{\circ}$.

Для определения скоростей термической деструкции наиболее часто используются методы, основанные на измерении давления летучих продуктов разложения и потери веса образца, подвергаемого пиролизу. Метод, основанный на измерении давления, можно применять только для тех полимеров, которые дают при пиролизе ощутимые количества низкомолекулярных продуктов. К таким полимерам относятся, например, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен и поли- α -метилстирол.

Иллюстрацией метода, основанного на измерении давления, может служить метод Грасси и Мелвила [8]. Они подвергали пиролизу полиметилметакрилат в стеклянном молекулярном кубе, показанном на рис. 5 и 6. На рис. 5 представлена схема вакуумной и кали-



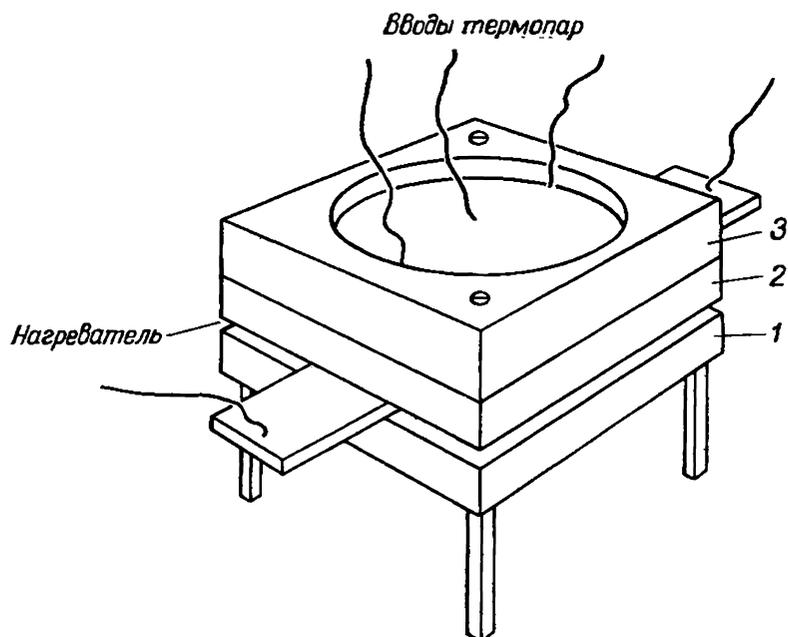
Р и с. 5. Аппаратура, применявшаяся Грасси и Мелвиллом для изучения скорости термической деструкции полимеров методом, основанным на измерении давления [8].

1 — молекулярный куб, состоящий из вакуумного эксикатора; 2 — проход к части аппаратуры, используемой только при калибровке куба; 3 — проход для вакуумирования куба; 4 — игольчатый вентиль; 5 — манометр; 6 — калиброванный капилляр; 7, 8 — сосуды, применяемые для перегонки мономера под вакуумом перед употреблением его для калибровки аппаратуры; 9 — канал для вакуумирования части аппаратуры от (4) до (8) включительно при отсоединении молекулярном кубе (1); 10 — канал, ведущий к манометру Мак-Леода; 11 и 18 — ртутные диффузионные насосы; 12 — главная вакуумная линия; 13 и 14 — байпасы, через которые продукты деструкции могут быть пропущены, собраны и измерены; 15 — барометрическая трубка; 16 — трубка, ведущая к манометру Мак-Леода; 17 — ловушка с жидким воздухом; 19 и 20 — выходные отверстия к роторному масляному насосу.

бровочной систем и молекулярного куба. На рис. 6 показаны детали молекулярного куба и нагревателя.

Куб состоит из эксикатора, соединенного с вакуумной системой. Лодочка помещается на нагревателе, показанном на рис. 6. Нагревательный элемент состоит из нихромовой проволоки, намотанной на пластинку слюды площадью 20 см^2 , которая изолируется от медных блоков 1 и 2 такими же пластинками слюды. Лодочка 3 представляет собой медный блок площадью 20 см^2 и толщиной 6 мм, в центре которого высверлено углубление диаметром 13 мм и глубиной 5 мм.

Для измерения давления используется стандартный манометр Пирани с простым мостиком Уитстона. При применении указанного метода калибровку установки для измерения давления проводят следующим образом. Мономер пропускают с различной скоростью

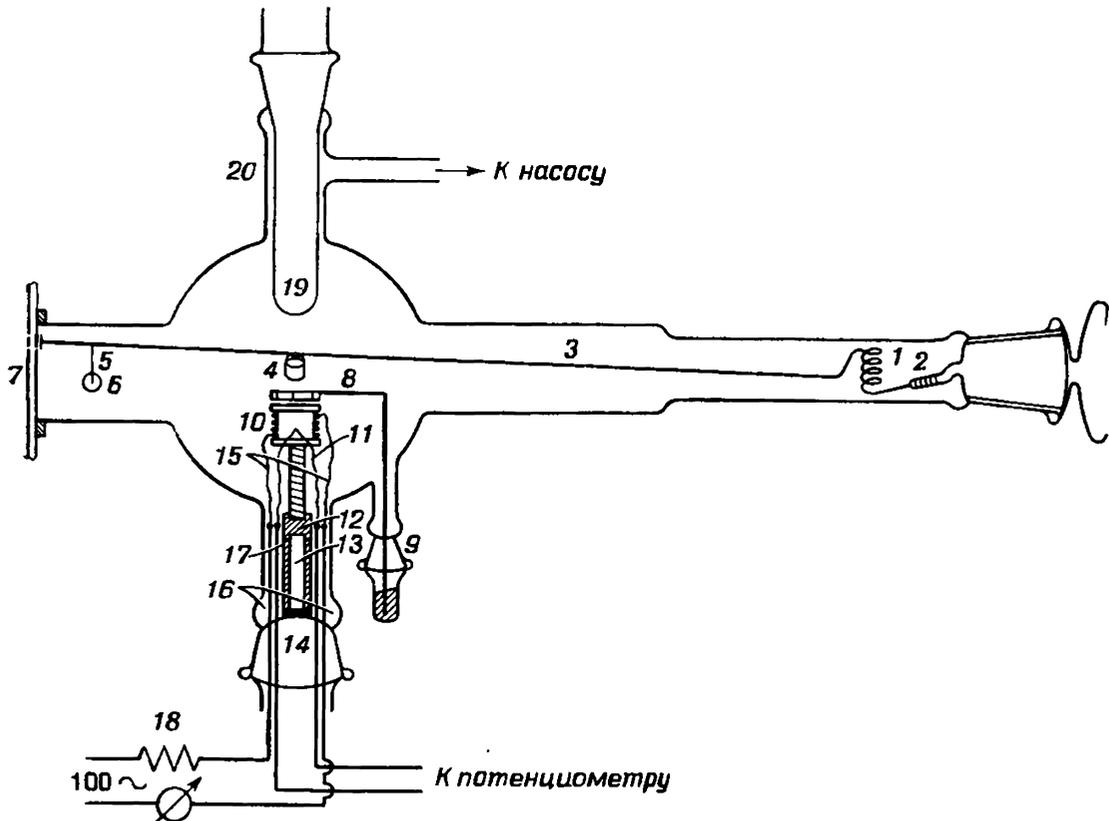


Р и с. 6. Нагреватель для молекулярного куба Грасси и Мелвила [4].
1 и 2 — медные блоки; 3 — лодочка.

через игольчатый вентиль (4, рис. 5), собирают его в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом, затем перегоняют в калиброванный капилляр и измеряют его объем. Образец полимера в виде тонко измельченного порошка весом до 500 мг распределяют по медной лодочке и тщательно покрывают сверху тонким слоем медного порошка. Температуру определяют медно-константановой термопарой, приваренной с помощью точечной сварки к лодочке, и контролируют терморегулятором. Температуру медного блока можно поддерживать с точностью $\pm 2^\circ$.

Методики, разработанные Еллинеком, а также сотрудниками Национального бюро стандартов для измерения скорости термической деструкции полимеров, могут служить примером методов, в которых измерение скорости основывается на определении потери веса образца. Схема прибора Еллинека приведена на рис. 7 [9]. Этот прибор работает под вакуумом. Температуру в нем можно поддерживать с точностью $\pm 1^\circ$.

Определение веса осуществляют путем наблюдения за положением кварцевого коромысла 3 по отношению к шкале, помещенной в окуляре телескопа перед стеклянной пластинкой 7. Пружину калибруют, наблюдая за положением конца коромысла при помещении гирек в реакционный сосуд 4. Методика проведения опыта заключается в следующем. В реакционный сосуд помещают образец полимера весом ~ 20 мг. В то время как печь нагревается до необходимой температуры, между реакционным сосудом 4 и печью 10 с помощью стеклянного стержня, укрепленного на притертой

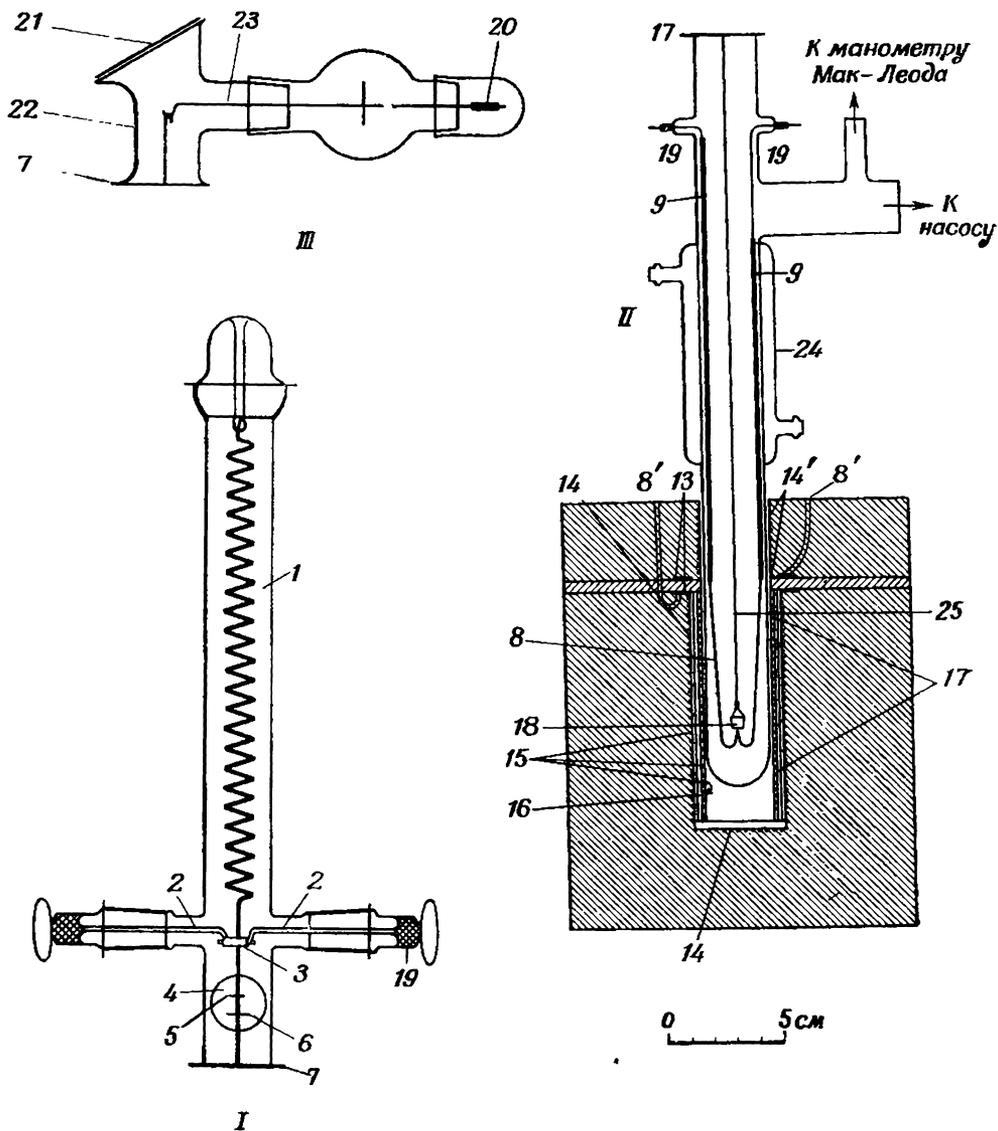


Р и с. 7. Кварцевые пружинные весы Еллинека [9].

1 — кварцевая пружина, присоединенная к притертой пробке из пирекса при помощи кварцево-пирексового спая (2); 3 — кварцевое коромысло; 4 — платиновый или стеклянный реакционный сосуд; 5 — держатель кварцевого коромысла, связанный со стеклянным шлифом (6); 7 — стеклянная пластина; 8 — серебряное зеркальце, которое можно повернуть горизонтально при помощи стеклянного шлифа (9); 10 — электрическая печь; 11, 13 — железные стержни; 12 — асбестовая прокладка; 14 — стеклянный шлиф; 15 — провода термопары; 16 — вольфрамовая проволока, присоединенная к печи проводами; 17 — стеклянная трубка; 18 — реостат для регулирования температуры печи; 19 — холодильник с сухим льдом; 20 — вводная трубка.

пробке 9, помещают серебряное зеркальце 8. Перед началом обогрева зеркало сдвигают в сторону от верхней части печи, реакционный сосуд, подвешенный на платиновом крючке к выемке кварцевого коромысла 3, опускают в печь, поворачивая притертую стеклянную пробку, к которой присоединено кварцевое коромысло. Свободный конец коромысла освобождают поворотом шлифа 6, к которому прикреплен держатель 5 коромысла. В этом приборе было достигнуто остаточное давление порядка 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст., а температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ$. Термопара была прокалибрована по такой же термопаре, помещенной в нагреватель через боковую трубку 20, в то время как прибор был под вакуумом.

Методика, используемая в Национальном бюро стандартов для измерения скорости деструкции с помощью метода, основанного на измерении потери веса, предусматривает использование приборов двух типов. В одном из них применяются пружинные микро-



Р и с. 8. Установка для изучения скорости термической деструкции полимеров. Пружинные весы (I) присоединяются к верхнему фланцу вакуумной системы (II); электронные весы (III) присоединяются к такой же вакуумной системе (II) [10, 11, 12].

I — спиральная пружина из 3-мм вольфрамовой проволоки, 23 витка, 1,1 см в диаметре; 2 — бронзовые держатели с надетыми каучуковыми муфтами (3) для увеличения трения; 4 — окно из пирекса; 5 — поперечная линия на удлинителе пружины; 6 — поперечная линия на окне; 7 — притертый фланец; 8, 25 — хромель-константановые термопары; 8, 8' — термопары для контроля температуры на поверхностях асбестовой пластины (12), прилегающих к электрическим нагревателям (см. рис. 9); 9 — стеклянные капилляры для поддержания проводов термопары (8); 10 — основной нагреватель (см. рис. 9); 11 — вспомогательный нагреватель (см. рис. 9); 13 — кольцевые плоские бронзовые диски, к которым приварены термопары (8'); 14, 14' — провода к электрическим нагревателям (10) и (11); 15 — слюдяные пластинки; 16 — тонкий бронзовый лист между слюдяными пластинками для защиты платинового термометра сопротивления от блуждающих токов; 17 — провода от платинового термометра сопротивления; 18 — платиновый тигель; 19 — твердая смола; 20 — регистратор веса; 21 — стеклянное окошко; 22 — трубка с притертым фланцем, подгоняемая к верхней части секции II; 23 — коромысло весов; 24 — водяной холодильник.

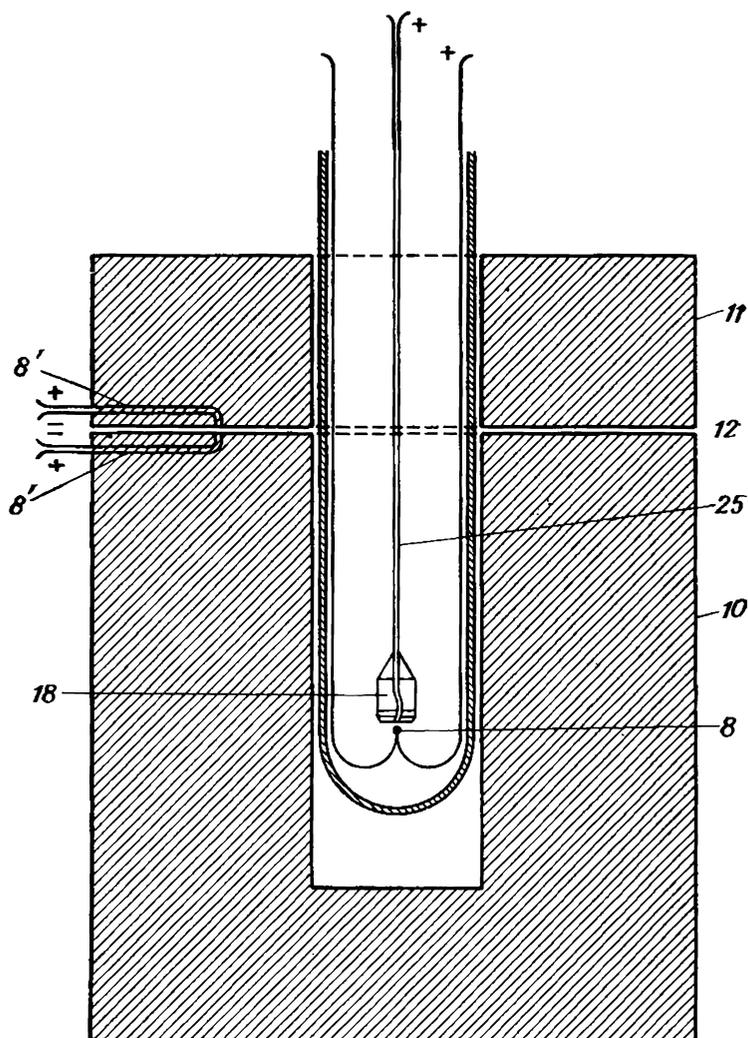
весы с вольфрамовой пружиной [10, 11], в другом — электронные микровесы Сарториуса [12]. Схемы пружинных микровесов с вольфрамовой пружиной *I* и электронных микровесов *III* вместе с вакуумной и нагревательной системой *II* показаны на рис. 8.

Опыты проводились при остаточном давлении порядка 10^{-5} мм рт. ст.

Верхняя часть кожуха вакуумной системы до нижнего конца холодильника *24* сделана из стекла пирекс, нижняя часть кожуха — из плавленого кварца и, следовательно, может выдерживать нагревание до 550° . Образец полимера весом 4—5 мг помещают в платиновый тигель *18*, диаметр которого равен 8 мм. При использовании более крупных образцов происходит разбрызгивание и, следовательно, часть образца в процессе пиролиза теряется. Тигель подвешивают на вольфрамовой пружине *1* (*I*) или на коромысле *23* электронных весов (*III*). В приборе имеется два нагревателя: основной *10* и вспомогательный *11*, разделенные асбестовой прокладкой *12*. Вспомогательный нагреватель используют для предотвращения влияния охлаждающегося конца трубки на тигель. Хромель-константановая термопара *8* расположена приблизительно на 2 мм ниже платинового тигля.

Постоянная температура поддерживалась с точностью $\pm 0,2^{\circ}$ при помощи электротермостата с модуляцией по времени [13]. Этот термостат основан на принципе мостика Уитстона. Термометр сопротивления *17*, изготовленный из платиновой проволоки, намотанной вокруг пластинки из слюды, находится внутри муфеля главного нагревателя (рис. 8, *II*); он отделен от нагревающего элемента из нихромовой проволоки другой пластинкой слюды и служит в качестве одного из сопротивлений моста. Нагреватель опирается на платформу, которая может передвигаться в вертикальном направлении. Его держат на нижнем уровне, пока он нагревается до требуемой температуры, а затем поднимают в положение, показанное на рис. 8, *II*. Прежде чем термопара *8* покажет требуемую температуру, проходит обычно около 15 мин после поднятия нагревателя.

Градуировку термопары проводят следующим образом. В ряде холостых опытов хромель-константановая термопара *25* прикреплена к внутренней стороне доньшка платинового тигля *17*, как это показано на рис. 9 [12]. При постоянном напряжении на верхний нагреватель *11* и нижний нагреватель *10* подавали электрический ток, до тех пор пока термопара *25* не показывала такую же температуру, как и термопара *8*. Была построена диаграмма, показывающая зависимость температуры термопары *25* от тока, подаваемого на оба нагревателя. Во время опытов по пиролизу в нагреватели подавалось такое количество тока, которое требовалось для поддержания образца полимера при температуре, зарегистрированной термопарой *8* во время градуировки.



Р и с. 9. Устройство для калибровки термопары (8) в электронных или пружинных весах [12] (обозначения те же, что и на рис. 8).

Таким образом, было установлено, что температура, зафиксированная в опытах по определению скорости, проведенных до градуировки термопары, была приблизительно на 15° выше. А значения энергии активации, рассчитанные по скоростям реакций, найденным опытным путем, были завышены приблизительно на 2 ккал/моль. Поправки, которые были введены в данные, полученные при изучении скоростей до градуировки термопары, приведены в табл. 1. Все данные Мадорского и сотрудников, приведенные в настоящей книге, даны с учетом указанных поправок.

При применении пружинных весов отсчет величин потери веса осуществляется через окошко 4 (рис. 8, 1): с помощью катетометра наблюдают за перемещением поперечной линии 5, расположенной на удлинителе пружинных весов, используя для сравнения

ТАБЛИЦА 1

Поправки к температурам и значения энергии активации в работах, выполненных на термовесах с вольфрамовой пружиной

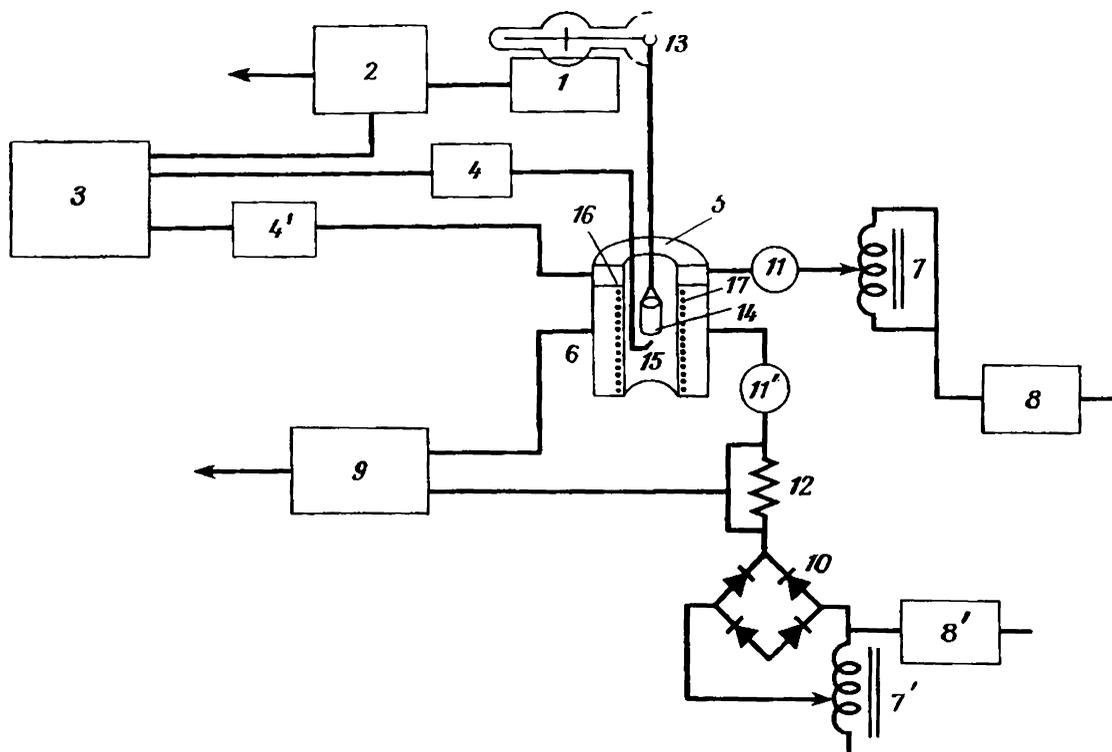
| Полимер ^а | Поправка к температуре, °С | Исправленная экспериментальная энергия активации, ккал/моль |
|---|----------------------------|---|
| Полистирол (230 000) | -17 | 55 |
| Полистирол (106 000) | -14 | 55 |
| Полистирол (584 000) | -14 | 55 |
| Полиэтилен (20 000) | -13 | 63 |
| Поли- <i>m</i> -метилстирол | -14 | 56 |
| Поли- α -дейтеростирол | -14 | 55 |
| Поли- α -метилстирол | -12 | 55 |
| Гидрированный полистирол | -14 | 49 |
| Полиметилметакрилат А | -14 | 30 |
| Полиметилметакрилат Б | -14 | 52 |
| Полиметилакрилат | -14 | 34 |
| Полиметилен | -14 | 72 |
| Полипропилен | -14 | 58 |
| Полиизобутилен | -14 | 49 |
| Полибензил | -14 | 50 |
| Поли- β -дейтеростирол (высокомолекулярный) | -14 | 56 |
| Полихлортрифторэтилен | -14 | 57 |
| Поли- α_1, β, β -трифторстирол | -14 | 64 |
| Поли- <i>n</i> -ксилилен | -14 | 73 |

^а В скобках указан средний молекулярный вес.

линию 6, нанесенную на окошко 4. Длительность опытов составляет ~ 4—8 час в зависимости от температуры.

В опытах, проведенных на пружинных весах, часть образца обычно разлагается и испаряется во время 15-минутного нагревания тигля до нужной температуры.

Электронные весы снабжены устройством для автоматической записи температуры и потери веса; они могут работать без обслуживания в течение многих часов. В опытах, которые проводят при низких температурах и поэтому при низких скоростях, в течение первых 15 мин работы происходит лишь незначительное разложение полимера. Блок-схема электронной аппаратуры изображена на рис. 10 [12].



Р и с. 10. Блок-схема аппаратуры электронных весов [12].

1 — весы; 2 — электронная часть весов; 3 — трехточечный самопишущий потенциометр; 4 и 4' — делители напряжения; 5 — верхний нагреватель; 6 — нижний нагреватель; 7 и 7' — автотрансформаторы переменного тока; 8 и 8' — регуляторы напряжения; 9 — электронный термостат; 10 — мост-выпрямитель; 11 и 11' — амперметры; 12 — сопротивление контроля температуры; 13 — коромысло весов; 14 — тигель, содержащий образец; 15 — измеряющая хромель-константановая термопара; 16 — хромель-константановая термопара верхнего нагревателя; 17 — платиновый термометр сопротивления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Midgley T., Jr., Henne A. L., J. Am. Chem. Soc., **51**, 1215 (1929).
2. Bassett H. L., Williams H. G., J. Chem. Soc., **1932**, 2324.
3. Madorsky S. L., Straus S., Thompson D., Williamson L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **42**, 499 (1949).
4. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **40**, 417 (1948).
5. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **50**, 165 (1953).
6. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **63A**, 261 (1959).
7. Madorsky S. L., Straus S., Modern Plastics, **38**, 134 (1961).
8. Grassie N., Melville H. W., Proc. Roy. Soc. (London), **199**, 1 (1949).
9. Jellinek H. H. G., J. Polymer Sci., **4**, 13 (1949).
10. Madorsky S. L., J. Polymer Sci., **9**, 491 (1953).
11. Madorsky S. L., Vacuum Microbalance Techniques, Vol. II, Plenum Press, N. Y., 1962, p. 47.
12. Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **62**, 219 (1959).
13. Ransom F. A., Control Eng., **1**, 1 (1954).

III. ПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

ПОЛИСТИРОЛ

Молекулярная структура

Самое первое систематическое исследование термической деструкции полистирола и природы продуктов его деструкции было проведено Штаудингером и сотр. [1, 2] в конце двадцатых и начале тридцатых годов. Они нашли, что полистирол, полученный в условиях, полностью исключающих наличие кислорода, термически более стабилен, чем полистирол, полученный в присутствии кислорода.

Образец полистирола весом 104 г, полученный полимеризацией при 60° в течение 3 недель, был подвергнут пиролизу в атмосфере азота при 290—320° и давлении 0,1 мм рт. ст., а также при 310—350° и атмосферном давлении. Летучие продукты были разделены перегонкой на несколько фракций для идентификации. Было найдено (табл. 2), что продукты деструкции содержат, помимо мономера,

ТАБЛИЦА 2

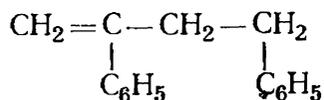
Термическая деструкция полистирола [2]

| Давление азота, мм рт. ст. | Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, часы | Выделено, % | | | | Остаток, % | Суммарное количество, % |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------|-------|--------|----------|------------|-------------------------|
| | | | мономер | димер | тример | тетрамер | | |
| Атмосферное 0,1 | 310—350 | 6 | 62 | 19 | 4 | — | 10 | 95 |
| | 290—320 | 12 | 38 | 19 | 23 | 4 | 12 | 96 |

смесь насыщенных и ненасыщенных соединений, но главным образом димер и тример.

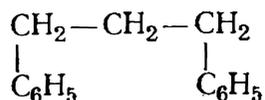
Штаудингер идентифицировал в димерной фракции

2,4-дифенилбутен-1



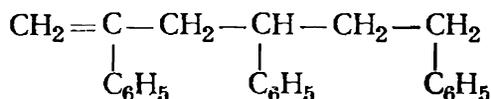
и

1,3-дифенилпропан



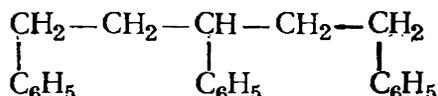
а в тримерной фракции

2, 4, 6-трифенилгексен-1



и

1, 3, 5-трифенилпентан

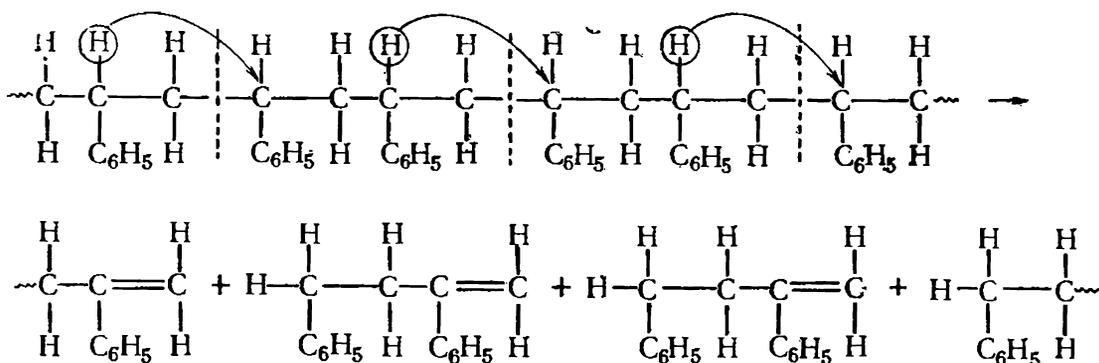


Поскольку остатки мономера в этих соединениях присоединены по типу «голова к хвосту», то Штаудингер пришел к заключению, что такое же присоединение должно также преобладать и в самом полистироле.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что расщепление летучих продуктов деструкции происходит более интенсивно в том случае, когда пиролиз проводят при атмосферном давлении. Как уже отмечалось в гл. I, это обусловлено следующими двумя факторами. При наличии газовой атмосферы замедляется диффузия летучих продуктов, образующихся внутри образца полимера, к его поверхности и последующее удаление их из горячей зоны прибора. Вследствие этого продукты деструкции претерпевают вторичные реакции и расщепление.

Для объяснения состава продуктов деструкции Штаудингер предложил следующий механизм разрыва цепи. Связи С — С находящиеся в β-положении по отношению к двойным связям в цепи, должны быть слабее обычных связей С — С. Связи между водородом и третичным углеродным атомом слабее, чем между водородом и вторичным углеродным атомом. Образование фрагментов, размер которых больше размера мономера, происходит по следующей схеме.

Образование димера



Аналогичные реакции имеют место при образовании тримеров и т. д.

Молекулярный вес частично деструктированного полистирола

Используя куб для молекулярной перегонки, показанный на рис. 7, Еллинек [3, 4] изучал пиролиз образцов полистирола при 363° в вакууме. Используемый им полистирол представлял собой узкую фракцию, обозначенную как фракция F_{III}, которая была получена из нефракционированного материала G (табл. 3). Пиролиз

ТАБЛИЦА 3

Характеристическая вязкость образцов полистирола [4]

| Образец | Характеристика образца | η/C^a при $C \rightarrow 0$ |
|------------------|------------------------|----------------------------------|
| G | Не фракционирован | 8,4 |
| F _V | Фракция | 4,1 |
| F _{III} | » | 9,0 |
| F _{II} | » | 16,0 |

^a Концентрация дана в гмоль/л, где 1 гмоль для полистирола принят равным 104.

образцов прерывали на различных стадиях деструкции, для того чтобы измерить вязкость остатка. Результаты, полученные при пиролизе фракции F_{III}, приведены в табл. 4. Как видно из этой таблицы,

ТАБЛИЦА 4

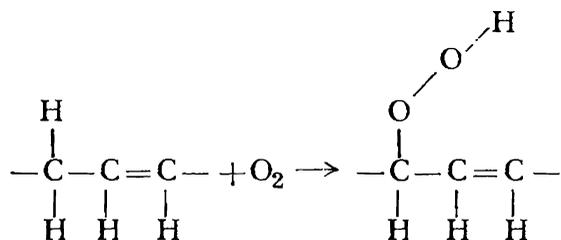
Уменьшение молекулярного веса фракции полистирола F_{III} в процессе пиролиза при 363° [4]

| Продолжительность опыта, мин | Потеря веса, % | Средний молекулярный вес |
|------------------------------|----------------|--------------------------|
| 0 | 0 | 120 000 |
| 10 | 3,5 | 75 000 |
| 22 | 4,2 | 72 000 |
| 30 | 8,9 | 60 000 |
| 60 | 24,0 | 52 000 |
| 90 | 32,6 | 43 000 |

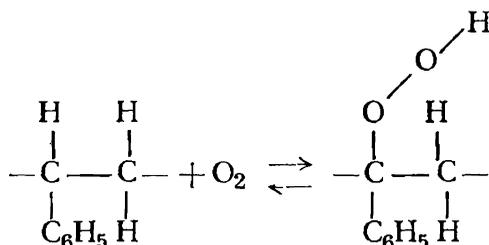
во время первых 10 мин нагревания наблюдается резкое падение молекулярного веса со 120 000 до 75 000, потеря веса составляет 3,5%; в течение следующих 80 мин происходит более постепенное

уменьшение молекулярного веса с 75 000 до 43 000, сопровождающееся дальнейшей потерей веса, достигающей 29,1%.

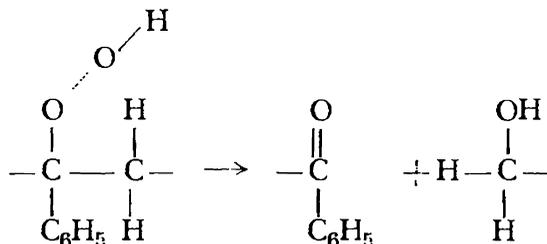
Еллинек [3, 4] предположил, что деструкция происходит в первую очередь за счет разрыва слабых связей цепи, которые образовались во время проведения полимеризации в присутствии кислорода. Он основывает свою теорию разрыва цепей на данных, полученных Фармером и Сандралингемом [5], которые показали, что окисление олефиновых углеводородов протекает через образование гидроперекисных групп у α -метиленовой связи



с последующим разрывом связей цепи или разложением гидроперекисных групп без разрыва главных цепей (т. е. с образованием гидроксильных групп). Еллинек предполагает, что подобным же образом в случае полистирола на первом этапе окисления имеет место следующая реакция:



Некоторые из этих гидроперекисных групп затем приведут к разрыву цепей с образованием кето- и гидроксильных групп

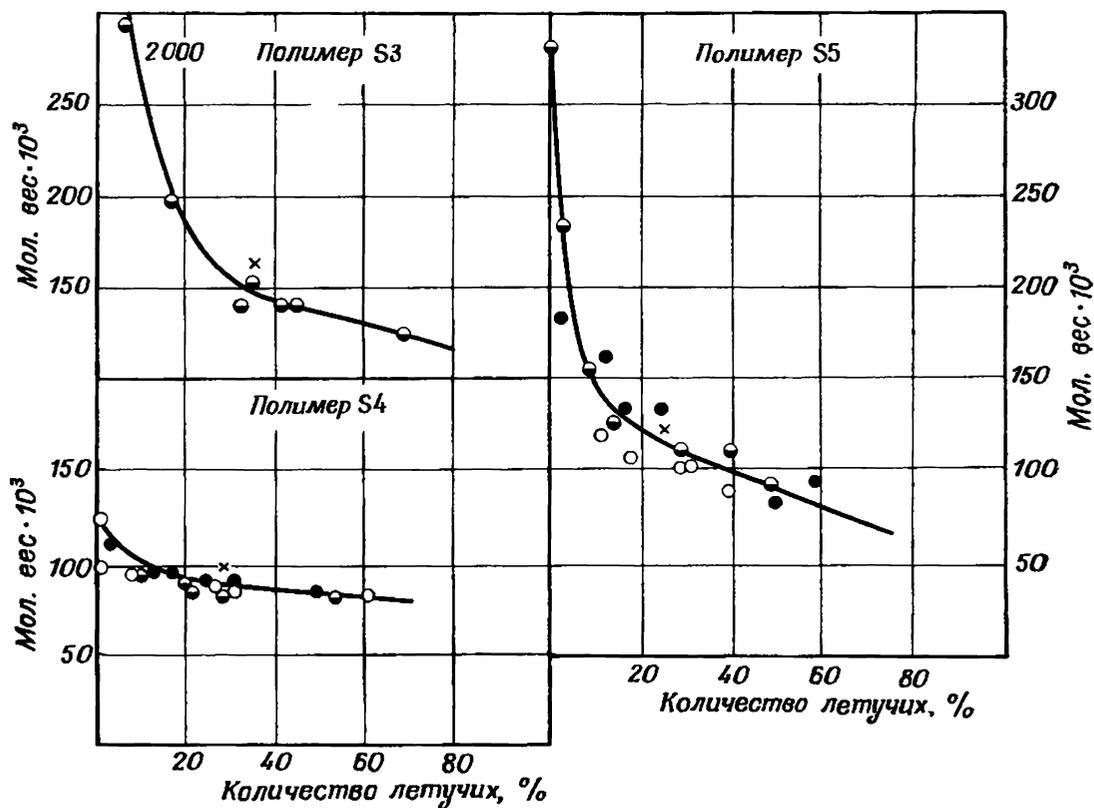


Грасси и Керр [6, 7] сообщили об аналогичных опытах по деструкции трех образцов полистирола, полученных полимеризацией в вакууме при различных температурах (табл. 5). На рис. 11 приведены кривые зависимости молекулярного веса этих трех полимеров от потери веса. Каждый полимер подвергался пиролизу при 280, 290 и 298°.

ТАБЛИЦА 5
Условия получения полимеров [6]

| Полимер | Температура, °C | Концентрация катализатора, % | Конверсия, % |
|---------|-----------------|------------------------------|--------------|
| S3 | 90 | Нет | 15 |
| S4 | 60 | ~ 0,3 | 15 |
| S5 | 60 | ~ 0,3 | 5 |

Грасси и Керр предложили механизм деструкции, согласно которому в результате разрыва макромолекулы образуются цепи с двумя типами концевых групп, стабильными и нестабильными;



Р и с. 11. Изменение молекулярного веса полимеров S3, S4 и S5 с увеличением количества летучих продуктов [6].

● при 280°; ◐ при 290°; ○ при 298°.

последние деполимеризуются до небольших молекул. Длина кинетической цепи при деполимеризации равна приблизительно 1000 мономерных единиц. Таким образом, цепи с молекулярным весом ~ 100 000 стремятся к полному цепному распаду, как только про-

изошло инициирование (в результате первичного распада макромолекулы).

Аналогичные исследования влияния тепла на молекулярный вес полистирола были проведены Мадорским и сотрудниками. В одной серии опытов [8] был взят нефракционированный полистирол (молекулярный вес 230 000), полученный полимеризацией чистого мономера при 120° в отсутствие катализаторов. Небольшие образцы были подвергнуты пиролизу в приборе, изображенном на рис. 1 и 2, в течение получаса при различных температурах. Молекулярные веса исходного материала и образцов, подвергнутых пиролизу, определялись осмометрическим методом. Полученные результаты приведены в табл. 6. Они хорошо согласуются с результатами, полу-

ТАБЛИЦА 6

Уменьшение молекулярного веса полистирола
(мол. вес 230 000) в процессе пиролиза [8]

| Температура пиролиза, °C | Количество летучих, % | Молекулярный вес |
|-----------------------------|-----------------------|------------------|
| Исходный материал | — | 230 000 |
| 335 | 6,75 | 96 000 |
| 336 | 13,92 | 63 000 |
| 350 | 19,30 | 70 000 |
| 350 | 20,17 | 75 000 |
| 354 | 30,83 | 40 000 |
| 356 | 42,05 | 45 000 |

ченными Еллинеком (см. табл. 4), хотя молекулярные веса исходных материалов отличаются друг от друга в два раза.

В другой серии опытов [9] полистирол высокой чистоты и большого молекулярного веса подвергался пиролизу в вакууме в течение различных промежутков времени. Пиролиз проводили в молекулярном кубе, показанном на рис. 3, при температурах 304—312°.

Для приготовления полимера использовался следующий метод. Мономер был стабилизирован *n*-трет-бутилпирокатехином. Его сначала промыли 7%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой, высушили безводным CaSO₄ и перегнали при 18 мм рт. ст. Дистиллат дегазировали в высоком вакууме и перегнали в дилатометры. Очищенный мономер полимеризовали в течение года при комнатной температуре до ~50%-ной конверсии, после чего реакционную смесь вылили в метанол; выпавший полимер высушили. Этот полимер, обозначенный как A_{исх}, расфракционировали. Из 0,5%-ного раствора исходного полимера в метилэтилкетоне при

осаждении изопропиловым спиртом были получены две фракции $A_{в.ф}$ и $A_{н.ф}$. Средний молекулярный вес исходного полимера и двух упомянутых фракций был определен вискозиметрическим методом.

Осмометрический средний молекулярный вес был рассчитан по молекулярным весам, определенным вискозиметрически. Характеристики этих трех полимеров даны в табл. 7. Опыты по деструк-

ТАБЛИЦА 7

Образцы полистирола, использованные для пиролиза [9]

| Образец | Характеристика образца | Молекулярный вес |
|-----------|----------------------------|------------------|
| $A_{исх}$ | Нефракционированный | 2 250 000 |
| $A_{в.ф}$ | Высокомолекулярная фракция | 5 000 000 |
| $A_{н.ф}$ | Низкомолекулярная фракция | 2 000 000 |

ции проводились на полимере $A_{н.ф}$ (молекулярный вес 2 000 000). Результаты пиролиза этой фракции и анализов образцов, подвергнутых деструкции, представлены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

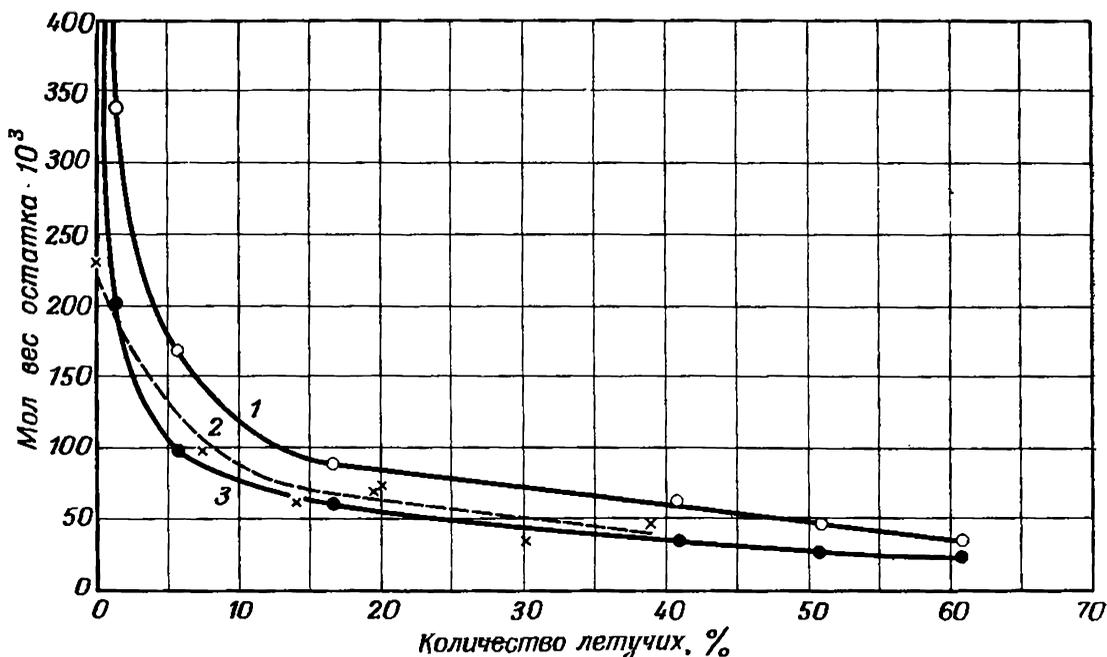
Молекулярный вес фракции полистирола $A_{н.ф}$, подвергнутой деструкции [9]

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | $M_{виск}$ | $M_{осм}$ | $\frac{M_{виск}}{M_{осм}}$ |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|------------|-----------|----------------------------|
| 304 | 180 | 1,3 | 335 000 | 200 000 | 1,68 |
| 312 | 240 | 5,7 | 168 000 | 98 000 | 1,70 |
| 310 | 660 | 16,6 | 90 500 | 61 100 | 1,48 |
| 304 | 960 | 41,0 | 65 000 | 36 600 | 1,78 |
| 310 | 1260 | 51,0 | 50 000 | 30 600 | 1,63 |
| 310 | 1500 | 61,0 | 41 000 | 25 600 | 1,60 |

Среднее 1,64

Результаты двух серий опытов по пиролизу полимеров с молекулярным весом 230 000 и 2 000 000 приведены на рис. 12, где показана зависимость молекулярного веса от количества летучих продуктов.

Результаты Еллинека (табл. 4), Грасси (рис. 11) и Мадорского (рис. 12) довольно хорошо согласуются между собой, если не принимать во внимание значительное различие в молекулярных весах и чистоте использованных образцов полистирола. Во всех случаях молекулярный вес резко падает приблизительно до 80 000 при потере первых нескольких процентов веса образца. После этого происходит лишь постепенное падение молекулярного веса.



Р и с. 12. Уменьшение молекулярного веса полистирола в зависимости от глубины конверсии [8, 9].

1, 2 — уменьшение молекулярного веса фракции полистирола $A_{н.ф}$ (мол. вес 2 000 000) при измерении молекулярного веса вискозиметрическим и осмометрическим методами соответственно; 3 — уменьшение молекулярного веса нефракционированного полистирола (мол. вес. 230 000) при измерении молекулярного веса осмометрическим методом.

Теория слабой связи, предложенная для объяснения разрыва связей $C - C$ в полистироле, не подтверждается экспериментальными данными. Согласно этой теории, слабые связи обусловлены наличием кислорода, который входит в полимерную цепь в том случае, когда полимеризация проводится на воздухе. Высокомолекулярный полимер $A_{н.ф}$ был получен полимеризацией без использования инициатора в условиях, исключающих попадание кислорода; тем не менее он ведет себя в общем так же, как и образцы, которые были получены с использованием инициаторов и в присутствии воздуха.

Какое-то количество кислорода, несомненно, входит в полимерную цепь, образуя связи более слабые, чем обычные. Другие слабые связи могут образоваться в результате разветвления, приводящего к возникновению третичных или четвертичных (в случае полисти-

рола) атомов углерода в цепи. Углерод-углеродные связи, смежные с такими углеродными атомами, слабее обычных. Все эти более слабые связи, вероятно, разрываются на начальной стадии деструкции.

При пиролизе фракции $A_{н.ф}$ первоначальное быстрое падение молекулярного веса может быть обусловлено в первую очередь термическим расщеплением из-за нестабильности длинных цепей с молекулярным весом, превышающим 100 000—200 000. После этого разрушение цепей происходит за счет некоторых других процессов.

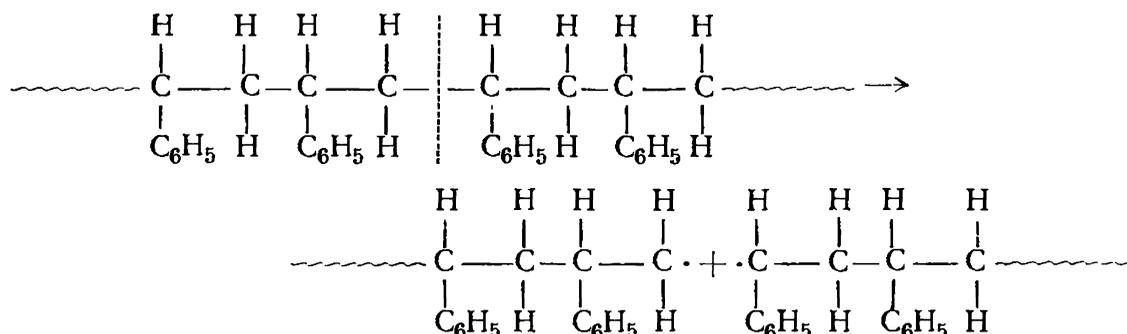
Более вероятный механизм [9, 10] термической деструкции полистирола, который согласуется с экспериментальными данными, заключается в следующем. Когда полимер подвергается пиролизу, его молекулярный вес быстро падает во время первоначальной 5—10%-ной потери веса и стабилизируется при значениях, равных ~40 000—60 000. Этот уровень стабилизации, по-видимому, не зависит от первоначального молекулярного веса или молекулярно-вещного распределения в полимере при условии, что первоначальный молекулярный вес не ниже уровня стабилизации.

Первоначальное падение молекулярного веса может быть частично вызвано термическими разрывами слабых связей полимерной цепи. Это продолжается до тех пор, пока падение веса, вызываемое случайными разрывами, уравнивается за счет исчезновения более коротких цепей, превращающихся вследствие цепного распада главным образом в мономер. Более детальное обсуждение этого явления будет дано позднее в этой же главе.

Продукты деструкции полистирола, как уже отмечалось выше, состоят главным образом из мономера, димера и тримера. Эти фрагменты отрываются от цепей со свободными радикалами на концах, образовавшимися в результате термического или другого типа расщепления. Однако не всегда расщепление цепи приводит к образованию свободных радикалов. В некоторых случаях разрыв цепи приводит к образованию осколков с одним насыщенным и одним ненасыщенным концом цепи вследствие переноса атома водорода.

Таким образом, протекание деструкции полистирола возможно по следующим схемам [12].

1. Расщепление без переноса водорода:



химический анализ их требует много времени. Кроме того, в связи с использованием больших образцов возникает целый ряд проблем.

Разложение полистирола, как и большинства органических полимеров, является эндотермической реакцией. Из-за плохой теплопроводности этого полимера, как и полимеров вообще, температура образца не будет везде одинаковой, если нагреваются большие количества полистирола. Помимо этого, диффузия продуктов деструкции из большого образца происходит медленно и эти продукты претерпевают вторичные реакции. Равномерность температуры в массе образца крайне важна для правильной интерпретации зависимости скорости деструкции полимера и механизма образования продуктов деструкции от температуры.

Главным образом из-за этих трудностей в последующие 10—15 лет после опубликования работы Штаудингера было проведено очень мало экспериментальных исследований по выяснению природы продуктов термической деструкции полимеров.

Только с появлением масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и аналогичных методов быстрого анализа был достигнут значительный прогресс в этой области.

Работы по деструкции полистирола, например [9, 10, 12—17], были проведены на очень небольших образцах весом от 10 до 50 мг. В этих работах были использованы молекулярные перегонные кубы,

ТАБЛИЦА 9

Распределение фракций при пиролизе полистирола в вакууме [13, 14]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, часы | Количество летучих, % | Выделено, % | | |
|---------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | V _{пир} ^a | V ₂₅ ^a | V _{пир} /V ₂₅ |
| 1 | 336 | 1,0 | 22,1 | 58,0 | 42,0 | 1,4 |
| 2 | 336 | 2,0 | 40,6 | 58,6 | 41,4 | 1,4 |
| 3 | 339 | 3,0 | 78,5 | 61,0 | 39,0 | 1,6 |
| 4 | 339 | 4,0 | 91,4 | 63,2 | 36,8 | 1,7 |
| 5 | 354 | 0,5 | 47,2 | 50,2 | 49,8 | 1,0 |
| 6 | 373 | 0,5 | 91,1 | 54,0 | 46,0 | 1,2 |
| 7 | 375 | 0,5 | 88,5 | 56,7 | 43,3 | 1,3 |
| 8 | 375 | 0,5 | 94,7 | 57,4 | 42,6 | 1,4 |
| Среднее | | | | 57,4 | 42,6 | 1,4 |

^a V_{пир}—фракция, испаряющаяся при температуре пиролиза, но не испаряющаяся при комнатной температуре; V₂₅—фракция, испаряющаяся при комнатной температуре, но не испаряющаяся при температуре жидкого азота.

изображенные на рис. 1—3. Как уже упоминалось выше в этой главе, образцы полимера представляли собой чистый полистирол с молекулярным весом 230 000. Летучие продукты разделяли молекулярной перегонкой на несколько фракций (табл. 9).

Газообразная фракция V_{-190} , испаряющаяся при температуре жидкого азота, была выделена в незначительном количестве $\sim 0,1$ вес. % от всех летучих продуктов. Эта фракция была проанализирована на масс-спектрометре. Как было найдено, она состоит в основном из CO; это указывает на то, что полимер содержал небольшие примеси кислорода.

Фракция V_{25} также была проанализирована на масс-спектрометре; полученные результаты приведены в табл. 10. Основным

ТАБЛИЦА 10

Состав фракции V_{25} , полученной при пиролизе полистирола в вакууме ^а [13, 14]

| № опыта ^б | Стирол, % | Толуол, % | Суммарное количество V_{25} , % |
|----------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|
| 1 | 39,0 | 3,0 | 42,0 |
| 2 | 39,3 | 2,1 | 41,4 |
| 3 | 37,6 | 1,4 | 39,0 |
| 4 | 34,8 | 2,0 | 36,8 |
| 5 | 47,8 | 2,0 | 49,8 |
| 6 | 44,2 | 1,8 | 46,0 |
| 7 | 41,0 | 2,0 | 43,3 |
| 8 | 40,7 | 1,9 | 42,6 |
| Среднее | 40,6 | 2,0 | 42,6 |

^а Содержание компонентов дано в весовых процентах от общего количества летучих.

^б Номера опытов те же, что и в табл. 9.

компонентом этой фракции является мономер. Образование мономеров происходит в том случае, когда расщепление цепи не сопровождается переносом водорода и на концах осколков цепи остаются свободные радикалы. В этом случае осколки подвергаются цепному распаду до мономеров.

С помощью масс-спектрометрического анализа [18] было найдено, что фракция $V_{\text{пир}}$ состоит из димера, тримера и тетрамера, что согласуется с данными Штаудингера [2] (см. табл. 2). Механизм образования димера, тримера и тетрамера был предложен Штаудингером и изложен ранее на стр. 34. Другой механизм связан с внутри-

ТАБЛИЦА 11

Средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$ и остатка после пиролиза полистирола в вакууме [13]

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, часы | Выделено, % | | Средний молекулярный вес | |
|--------------------------|-------------------------------|-------------|--------------------|--------------------------|------------------|
| | | остаток | $V_{\text{пир}}^a$ | остатка | $V_{\text{пир}}$ |
| 336 | 1 | 77,9 | 58,0 | — | 266 |
| 336 | 2 | 59,4 | 58,6 | — | 263 |
| 339 | 3 | 21,5 | 61,0 | 2078 | 265 |
| 351 | 1 | 19,6 | 62,0 | 2214 | 261 |
| 353 | 1 | 14,1 | 55,0 | 2255 | 259 |
| 376 | 0,5 | 5,3 | 55,6 | — | 266 |
| 380 | 0,5 | 0,1 | 62,3 | — | 266 |
| Среднее | | | | 2182 | 264 |

^a В вес.% от количества летучих.

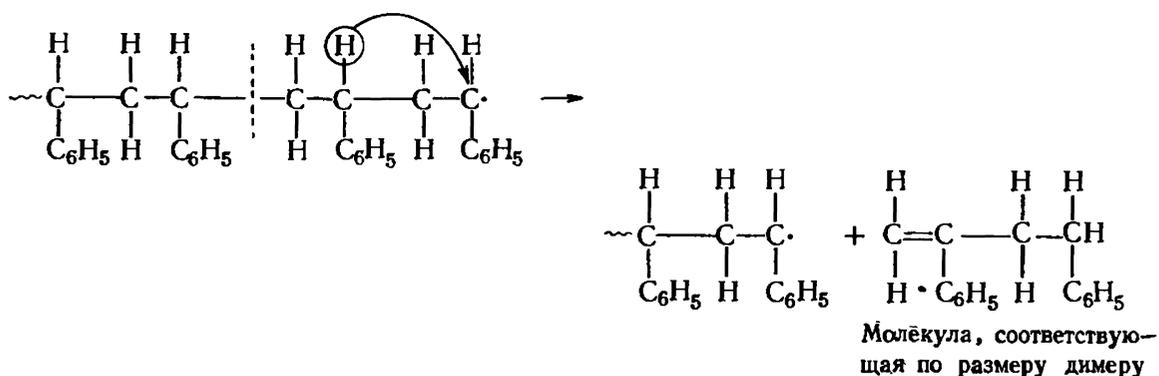
ТАБЛИЦА 12

Отношение олигомерных соединений к мономеру в продуктах пиролиза полистирола при 338° [6,7]

| Полимер ^a | Количество летучих, % | Олигомеры Мономер |
|----------------------|-----------------------|----------------------|
| S4 | 8,3 | 1,7 |
| | 27,2 | 2,0 |
| | 30,3 | 1,6 |
| | 60,9 | 1,6 |
| S5 | 11,8 | 1,5 |
| | 29,7 | 1,8 |
| | 30,9 | 1,4 |
| | 39,7 | 1,6 |
| Среднее | | 1,6 |

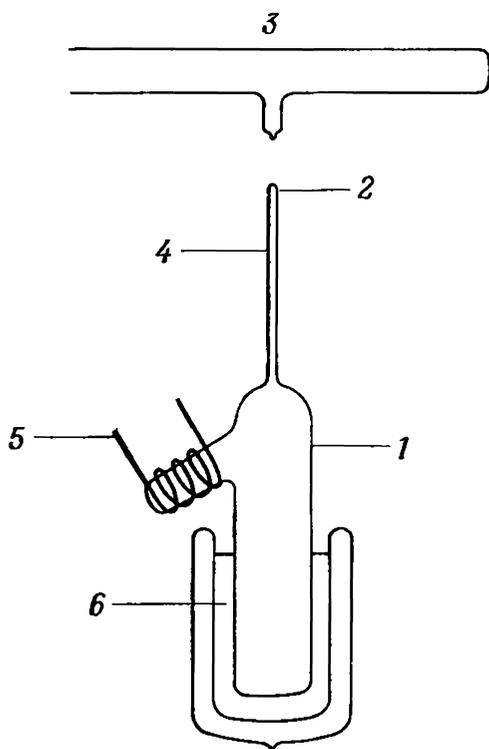
^a Образцы полимеров S4 и S5—те же самые, что и приведенные в табл. 5.

молекулярным переносом атома водорода и образованием димеров за счет цепного распада; он аналогичен механизму образования мономеров [9].



Средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$, выделенной в семи опытах по пиролизу, был определен микрокриоскопическим методом в растворе циклогексана. Средний молекулярный вес остатка был определен тем же методом.

Условия опытов и полученные результаты приведены в табл. 11. Полученное значение среднего молекулярного веса фракции $V_{\text{пир}}$ хорошо согласуется с вычисленным Штау-



Р и с. 13. Схема прибора Уолла для проведения пиролиза [19].

1 — пробирка для пиролиза; 2 — отпайваемый конец трубки; 3 — высоковакуумная линия; 4 — трубка диаметром 3 мм; 5 — печь для нагрева до 400°; 6 — жидкий воздух.

ТАБЛИЦА 13

Состав летучих продуктов пиролиза полистирола при 400° [19]

| Компоненты | Выход, мол. % |
|-----------------|---------------|
| Этилен | 3 |
| Бензол | 1 |
| Толуол | 1 |
| Стирол | 94 |
| Этилбензол | 1 |
| Изопропилбензол | 0,5 |

дингером на основании относительных количеств димера, тримера и тетрамера, выделенных при пиролизе полистирола при оста-

точном давлении 0,1 мм рт. ст. (см. табл. 2). Средний молекулярный вес остатка равен 2182.

Из табл. 9 видно, что отношение олигомерных соединений к мономеру в продуктах пиролиза полистирола с молекулярным весом 230 000 равно 1,4.

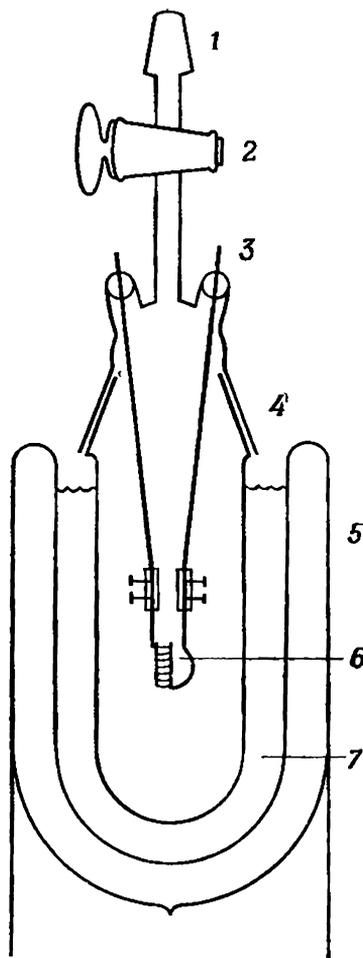
В результате пиролиза полистирола, полученного в присутствии перекиси бензоила (образцы S4 и S5, табл. 5), в вакууме при 338° образуются продукты, в которых отношение олигомерных фракций к мономерным равно 1,6 (табл. 12). Это достаточно хорошо согласуется со средним отношением этих величин, приведенным в табл. 9.

Уолл [19] проводил пиролиз полистирола в простом молекулярном кубе, используя образцы весом 1 мг. Этот куб показан на рис. 13. Он состоит из пробирки с небольшим боковым отводом. Отрезок трубки диаметром 3 мм, впаянный в верхнюю часть пробирки, присоединен к отпаивающемуся приспособлению на масс-спектрометре. Образец в виде кусочков или раствора помещали в боковой отвод. После испарения растворителя куб припаивали к высоковакуумной системе. Объем куба составлял 45 мл. Пиролиз проводили при остаточном давлении 10^{-5} мм рт. ст., нагревая боковой отвод электронагревателем в течение 20 мин при 400°. При этой температуре происходило полное удаление летучих продуктов: они конденсировались в нижней части пробирки, охлаждаемой жидким воздухом.

Содержимое куба впускали в масс-спектрометр и анализировали. Полученные результаты приведены в табл. 13. Состав мономерной фракции достаточно хорошо согласуется с составом фракции V_{25} , приведенным в табл. 10. Олигомерную фракцию $V_{\text{пир}}$ не собирали, и поэтому отношение выхода олигомерных продуктов к мономерным не было определено.

Земани [20, 21] несколько видоизменил этот метод. В используемой им методике вес образца полистирола составлял несколько десятых миллиграмма. Образец либо наносили на нить накаливания, погружая ее в бензольный раствор полимера, либо помещали в виде твердого вещества в небольшую трубчатую печь из никеля, окруженную нагревательной спиралью. Прибор с нитью накаливания показан на рис. 14. Он непосредственно присоединен к вводной системе масс-спектрометра, и летучие продукты пиролиза, расширяясь, попадают в масс-спектрометр через запорный кран.

В другой серии опытов полистирол наносили в виде пленки на внутреннюю поверхность кварцевой трубки. Пленка образовывалась в результате испарения бензольного раствора образца; поверхность ее составляла более 150 см^2 , толщина $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Прибор был припаян непосредственно к трубке масс-спектрометра для ввода пробы. После тщательной дегазации образец подвергали пиролизу при



Р и с. 14. Прибор Земани для проведения пиролиза [20].

1 — шлиф 12/30; 2 — запорный кран; 3 — подводящие провода к нити накалывания; 4 — шлиф 40/50; 5 — колба термоса; 6 — нить накалывания; 7 — жидкий азот.

остаточном давлении $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. и постепенном подъеме температуры до 330° . Количество летучих газообразных продуктов составляло менее 1% веса образца. В обеих сериях опытов основными продуктами были толуол, бензол и стирол с небольшим количеством димера. Выход олигомерного компонента, как и в работе Уолла, не определялся.

Хотя в литературе имеется обширная информация относительно термических свойств органических полимеров в вакууме и при температурах вплоть до 500° , об их термических свойствах в нейтральной атмосфере и при повышенных температурах (500° и выше) известно очень мало.

Работа Штаудингера, посвященная пиролизу полистирола в атмосфере азота при 320° , была описана выше; выход мономера составлял 62% от количества летучих. При пиролизе в атмосфере азота и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. он равнялся 38% (табл. 2). Бунстра и Ван Амеронген [22] проводили пиролиз полистирола

при 675° и остаточном давлении 15 мм рт. ст. и получили мономер с выходом 50% .

В ряде областей органические полимеры нашли применение в качестве защитных покрытий. Одной из важных областей применения полимеров является, например, использование их для покрытия носовых конусов космических кораблей, сильно разогревающихся при трении о воздух на больших скоростях. Это стимулировало проведение исследовательских работ по изучению термической стабильности полимеров при высоких температурах. Нагревание материалов часто осуществлялось при помощи вольтовой дуги или потока горячего газа (плазмы). Однако в большинстве опытов исследуемые полимеры содержали посторонние материалы, такие, как углерод, стекло и асбест. Вследствие этого продукты деструкции представляли собой сложную смесь осколков молекул, образовавшихся не только в результате распада полимера. Поток горячих газов являлся дополнительным источником загрязнения продуктов деструкции. Все это очень сильно затрудняло проведение точного анализа продуктов деструкции и правильное истолкование химических реакций, происходящих при деструкции полимеров.

Систематическое исследование термической стабильности полимеров при высоких температурах проводилось при изучении пиролиза небольших образцов. Опыты велись в вакууме и в атмосфере гелия при атмосферном давлении и температурах 500 , 800 и 1200° с использованием приборов, изображенных на рис. 3 и 4 [14, 16, 17, 23].

В случае полистирола использовались образцы со средним молекулярным весом $230\ 000$, полученные термической полимеризацией. Образцы весом $15\text{--}30 \text{ мг}$ нагревали с помощью предварительно разогретой печи, которую быстро передвигали в положение, необходимое для проведения пиролиза. Если пиролиз проводили при 500° и ниже, то образец нагревали от комнатной температуры до температуры пиролиза за 5 мин и затем выдерживали 30 мин при температуре пиролиза. Колебания конечной температуры составляли $\pm 2^{\circ}$. При более высоких температурах после 2-минутного предварительного подогрева следовала 5-минутная выдержка при необходимой температуре; колебания рабочей температуры составляли $\pm 5^{\circ}$. Остаток взвешивали, летучие продукты собирали и фракционировали. Фракции V_{25} и V_{-190} анализировали на масс-спектрометре. Средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$ определяли микрокриоскопическим методом.

Распределение продуктов деструкции по фракциям при проведении пиролиза в вакууме и в атмосфере гелия (температура 500 , 800 и 1200°) показано в табл. 14 и 15. Результаты анализа летучих продуктов даны в табл. 16 и 17. Средний молекулярный вес, опре-

деленный микрокриоскопическим методом для фракций $V_{\text{пир}}$, полученных в вакууме при 500, 800 и 1200°, был равен соответственно 264, 372 и 476. Это, по-видимому, указывает на то, что при высоких

ТАБЛИЦА 14

Пиролиз полистирола в вакууме при высоких температурах [17]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание различных фракций, % от общего количества летучих | | |
|---------|--------------------------|-----------------------|--|----------|------------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} | V_{-190} |
| 1 | 400 | 98,8 | 46,9 | 53,1 | — |
| 2 | 400 | 99,0 | 43,3 | 56,7 | — |
| 3 | 500 | 100,0 | 36,5 | 63,5 | — |
| 4 | 500 | 100,0 | 38,6 | 61,4 | — |
| 5 | 800 | 99,7 | 28,2 | 71,8 | — |
| 6 | 800 | 100,0 | 22,8 | 77,2 | — |
| 7 | 1200 | 98,0 | 34,4 | 65,0 | 0,6 |
| 8 | 1200 | 98,1 | 33,6 | 66,0 | 0,4 |

ТАБЛИЦА 15

Пиролиз полистирола в атмосфере гелия при высоких температурах [17]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание различных фракций ^а , % от общего количества летучих | |
|---------|--------------------------|-----------------------|--|----------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} |
| 9 | 500 | 100,0 | 35,2 | 64,8 |
| 10 | 500 | 100,0 | 28,4 | 71,6 |
| 11 | 800 | 98,5 | 40,0 | 60,0 |
| 12 | 800 | 99,1 | 39,8 | 60,2 |
| 13 | 1200 | 95,3 | 74,6 | 25,4 |

^а Фракцию V_{-190} невозможно было выделить из гелия. При проведении пиролиза в вакууме фракция V_{-190} появлялась в небольших количествах только при 1200° (табл. 14). Здесь фракция V_{-190} включена во фракцию $V_{\text{пир}}$.

температурах часть более крупных осколков испаряется прежде, чем они успевают разложиться до мономера, димера или других небольших осколков.

Нагревание образца до высоких температур пиролиза проводили следующим образом. Предварительно нагретую до необходимой температуры печь помещают так, что образец оказывается внутри печи. Можно допустить, что при 500° и ниже пиролиз в основном протекает при установленной или близкой к ней температуре. Однако при 800 и 1200° , т. е. в тех случаях, когда скорости деструкции исключительно высоки, совершенно определенно, что большая часть летучих продуктов данного образца разлагается и испаряется во время подъема температуры от комнатной до 800 или 1200° .

ТАБЛИЦА 16

Анализ летучих продуктов пиролиза полистирола в вакууме при высоких температурах [17]

| Компоненты ^a | Температура пиролиза, $^{\circ}\text{C}$ | 400 | | 500 | | 800 | | 1200 | |
|---------------------------|--|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | № опыта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| H_2 | | — | — | — | — | — | — | 0,1 | 0,1 |
| CH_4 | | — | — | — | — | — | — | 0,1 | — |
| C_2H_2 | | — | — | — | — | — | — | 5,6 | 4,2 |
| C_2H_4 | | — | — | — | — | — | 1,6 | 3,6 | 5,0 |
| C_3H_4 | | — | — | — | — | — | 0,4 | 1,5 | 3,0 |
| C_6H_6 | | 2,0 | 2,3 | 1,5 | 0,5 | 0,8 | 1,6 | 6,2 | 7,1 |
| C_7H_8 | | 4,0 | 3,6 | 1,1 | 3,4 | 1,8 | 3,9 | 0,6 | 1,5 |
| C_8H_8 | | 46,5 | 50,0 | 56,4 | 51,4 | 47,4 | 47,5 | 41,6 | 41,1 |
| C_8H_{10} | | 0,2 | 0,3 | — | — | — | — | — | — |
| C_9H_{10} | | 0,4 | 0,5 | 4,5 | 6,1 | 21,8 | 22,2 | 6,3 | 4,4 |
| $V_{\text{пир}}$ | | 46,9 | 43,3 | 36,5 | 38,6 | 28,2 | 22,8 | 34,4 | 33,6 |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^a Содержание компонентов дано в вес. % от общего количества летучих.

Некоторое представление о скоростях реакций при этих температурах можно получить, исходя из того, что если температура ниже 500° , скорости, как было найдено, обычно возрастают в два раза при увеличении температуры на каждые 10° .

Различие в результатах, полученных при проведении пиролиза при температуре 500° и ниже, несущественно. Результаты, полученные при 800 и 1200° , заметно отличаются от указанных, так как

в последнем случае происходит разложение продуктов деструкции на более мелкие осколки. По сравнению с пиролизом в вакууме пиролиз в нейтральной атмосфере также приводит к более сильному распаду продуктов деструкции на более мелкие осколки.

ТАБЛИЦА 17

Анализ летучих продуктов пиролиза полистирола в атмосфере гелия при высоких температурах [17]

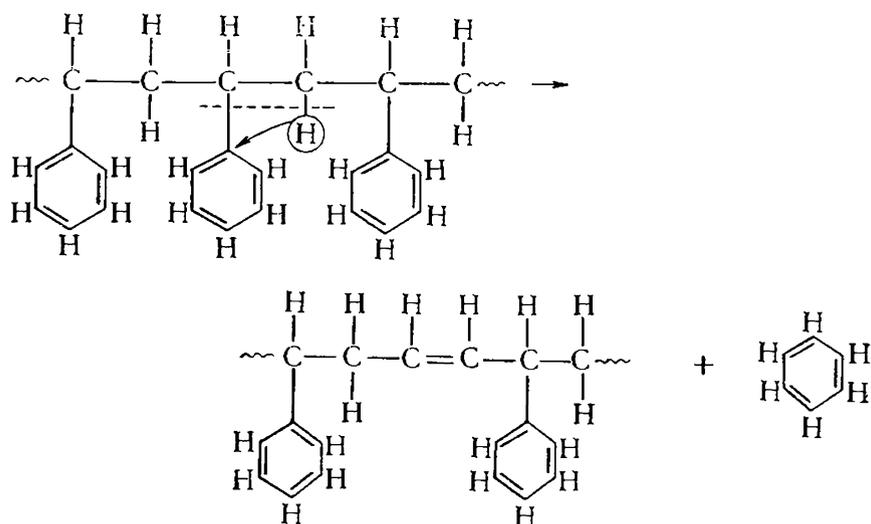
| Компоненты ^а | Температура пиролиза, °С | 500 | | 800 | | 1200 | |
|--------------------------------|--------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | | № опыта | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 ^б |
| C ₂ H ₂ | | | 0,1 | — | — | — | 0,6 |
| C ₂ H ₄ | | | — | — | 8,5 | 5,8 | 2,6 |
| C ₂ H ₆ | | | — | — | — | 0,4 | 0,2 |
| C ₃ H ₄ | | | — | — | 0,2 | — | — |
| C ₄ H ₁₀ | | | — | 3,5 | — | — | — |
| C ₅ H ₁₀ | | | — | — | — | — | — |
| C ₆ H ₆ | | | 0,7 | 1,4 | 16,2 | 15,5 | 12,5 |
| C ₇ H ₈ | | | 5,5 | 12,5 | 7,7 | 7,2 | 1,3 |
| C ₇ H ₁₁ | | | 0,9 | — | 0,6 | — | — |
| C ₈ H ₈ | | | 52,7 | 49,1 | 8,8 | 12,5 | 0,6 |
| C ₈ H ₁₀ | | | — | — | — | 0,8 | — |
| C ₈ H ₁₁ | | | 0,4 | — | — | — | — |
| C ₉ и выше | | | 4,5 | 5,1 | 18,0 | 18,0 | 7,6 |
| V _{пир} | | | 35,2 | 28,4 | 40,0 | 39,8 | 74,6 |
| Итого | | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Содержание компонентов дано в вес.% от общего количества летучих.

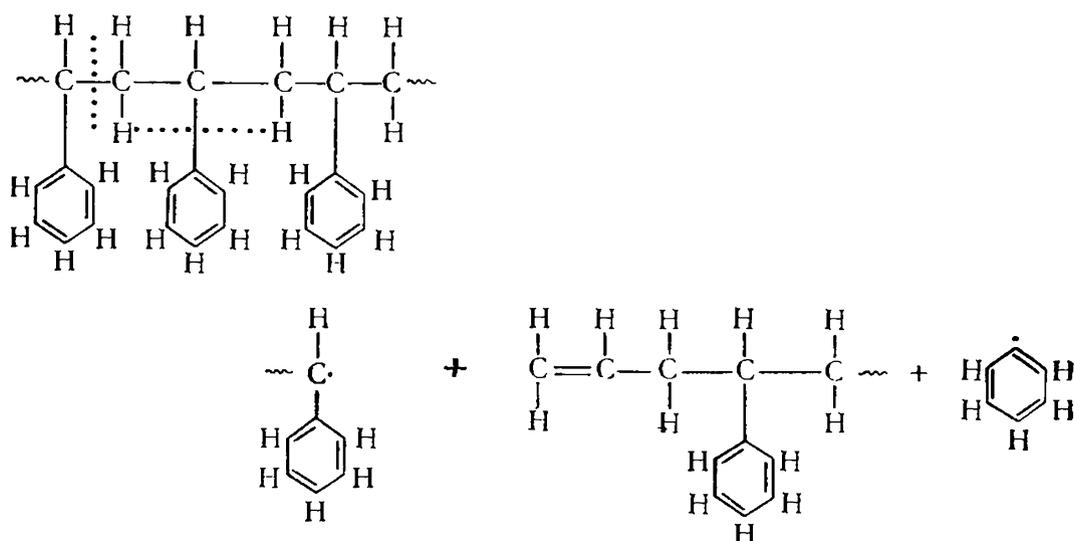
^б Водород, который может присутствовать в небольших количествах во фракции V₋₁₉₀, не приведен в таблице, так как очень трудно выделить такое незначительное количество его из гелия.

Если пиролиз полистирола протекает в вакууме при 500° или ниже, основной составляющей фракции V₂₅ является мономер. С повышением температуры пиролиза (800 и 1200°) выход мономера уменьшается и появляются во все возрастающих количествах C₂H₂, C₂H₄ и C₃H₆. Аналогично в случае пиролиза при 800 и 1200° в атмосфере гелия при нормальном давлении образуются небольшие количества мономера (только 0,6 вес.% при 1200°) и заметные количества C₂H₄ и C₆H₆.

Можно предположить, что образование бензола происходит следующим образом:



или фенильная группа может отрываться в виде свободного радикала, вызывая расщепление основной цепи полимера



Затем этот свободный радикал отрывает атом водорода из окружающей среды, вызывая дальнейшее расщепление. Такие соединения, как C_2H_2 и C_2H_4 , могут образоваться за счет разрывов в основной цепи полимеров и вследствие распада мономеров. В любом случае эти реакции приводят к уменьшению выхода мономера.

Леман и Брауэр [24] провели хроматографический анализ продуктов деструкции полистирола, протекающей при температурах $425-1125^\circ$.

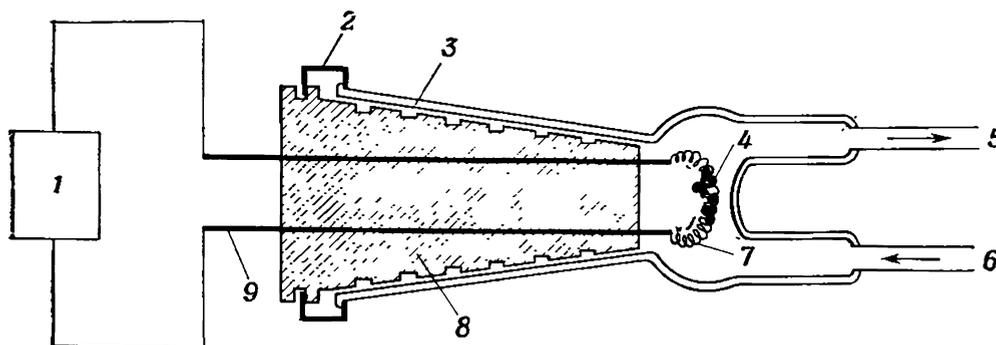
ТАБЛИЦА 18

Анализ продуктов пиролиза полистирола методом газовой хроматографии [24]

| Компоненты ^а | Температура пиролиза, °С | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | 425 | 525 | 625 | 725 | 825 | 1025 | 1025 | 1125 |
| Двуокись углерода | — | — | — | — | — | Следы | Следы | — |
| Этилен | — | — | — | Следы | 4,1 | 6,9 | 6,9 | 6,8 |
| Ацетилен | — | — | — | » | 4,1 | 6,9 | 6,7 | 6,8 |
| Бензол | — | — | — | » | 8,1 | 13,4 | 12,0 | 13,0 |
| Толуол и этилбензол | Следы | Следы | Следы | 0,9 | 2,5 | 5,6 | 6,4 | 5,8 |
| Стирол | 64,3 | 67,5 | 74,4 | 84,7 | 73,7 | 62,9 | 63,7 | 64,3 |
| Остаток | 25,7 | 32,5 | 25,6 | 14,4 | 7,5 | 4,3 | 4,3 | 3,3 |

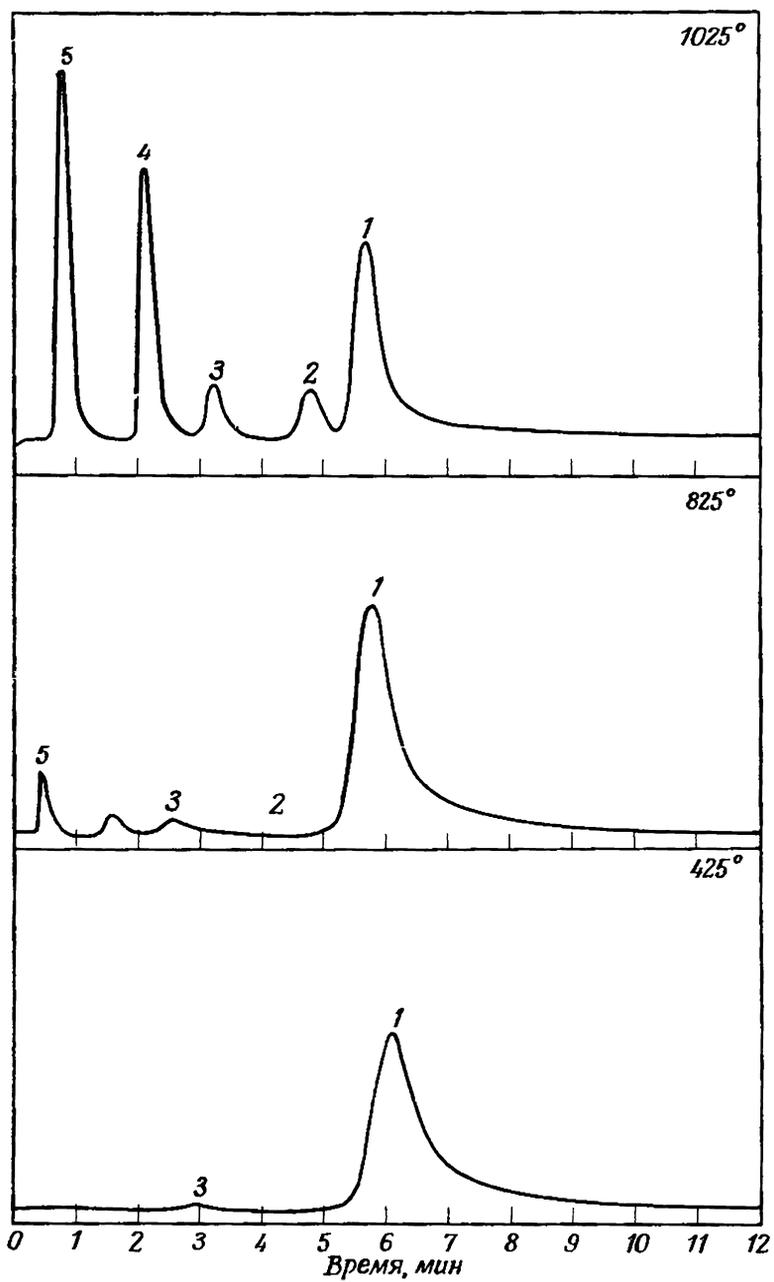
^а В процентах от веса образца.

Полученный термической полимеризацией образец полистирола со средним молекулярным весом 230 000, весом от 2 до 3 мг помещали в лодочку, изготовленную из стекла с высоким содержанием кремнезема (Vicos). Лодочка была расположена в замкнутой системе, соединенной с газовым хроматографом, и обогревалась электронагревателем (рис. 15). На рис. 16 показаны хроматограммы летучих продуктов деструкции при 1025, 825 и 425°. Состав продуктов пиролиза при температурах от 425 до 1125° приведен в табл. 18. Эти результаты существенно отличаются от полученных при проведении пиролиза в изолированных приборах и последующем анализе выделенных продуктов в масс-спектрометре (ср., например, с табл. 16).



Р и с. 15. Схема прибора, присоединяемого к хроматографу [24].

1 — автотрансформатор с плавной регулировкой (Вариак); 2 — зажим; 3 — стеклянная муфта со стандартным шлифом; 4 — образец полимера; 5 — вывод в колонку; 6 — ввод для газа-носителя; 7 — спираль из нихромовой проволоки; 8 — пробка из тefлона под стандартный шлиф; 9 — подводящие медные провода большого сечения.



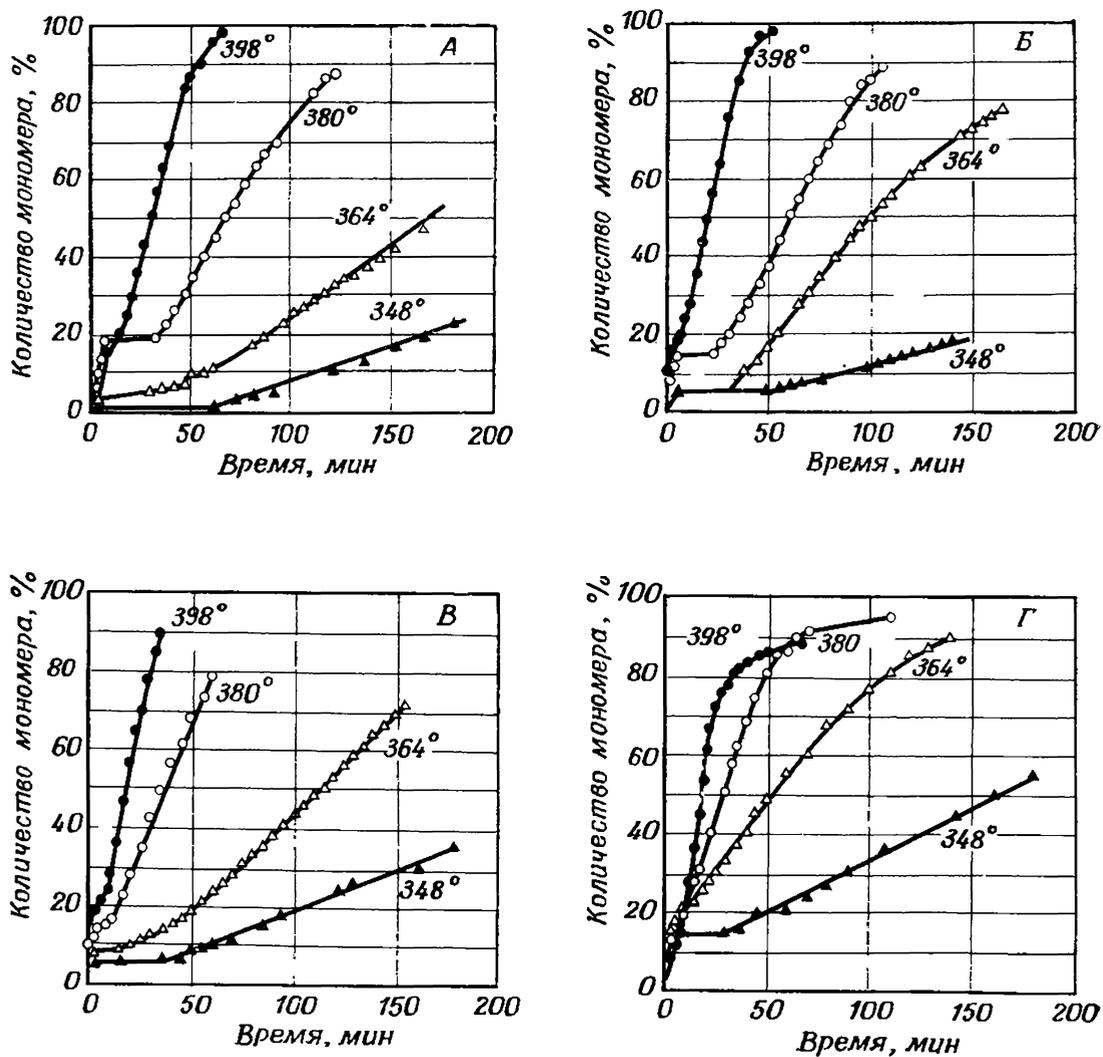
Р и с. 16. Хроматограммы продуктов пиролиза полистирола при 1025, 825 и 425° [24].

1 — стирол; 2 — этилбензол; 3 — толуол; 4 — бензол; 5 — этилен и ацетилен.

Скорость термической деструкции полистирола

Хотя в литературе и имеются некоторые данные относительно пиролиза полистирола и продуктов его термической деструкции, но сведений о скоростях деструкции этого или любого другого полимера очень мало. Систематические исследования скоростей деструкции полимеров были проведены только в течение двух последних десятилетий.

Еллинек [4] измерял скорости термической деструкции полистирола с помощью метода, основанного на определении потери веса образца, используя ту же аппаратуру (рис. 7), в которой он изучал пиролиз. Он исследовал нефракционированный полистирол и три его фракции (табл. 3). На рис. 17 изображена зависимость



Р и с. 17. Образование мономера при пиролизе полистирола [4].

А — фракция F_{II}; Б — фракция F_{III}; B — фракция F_V; Г — нефракционированный образец.

суммарного выхода мономера (в процентах от веса исходного образца) от времени. Указанные зависимости в интервале, соответствующем выходу мономера, равному примерно 15—80%, представляют собой практически прямые линии. Это свидетельствует о том, что термическая деструкция полистирола в этом интервале протекает как реакция нулевого порядка. Константы скорости для различных температур, рассчитанные на основании этих кривых скорости, приведены в табл. 19. Из графика зависимости логарифмов констант

ТАБЛИЦА 19

Константы скорости ^a термической деструкции полистирола [4]

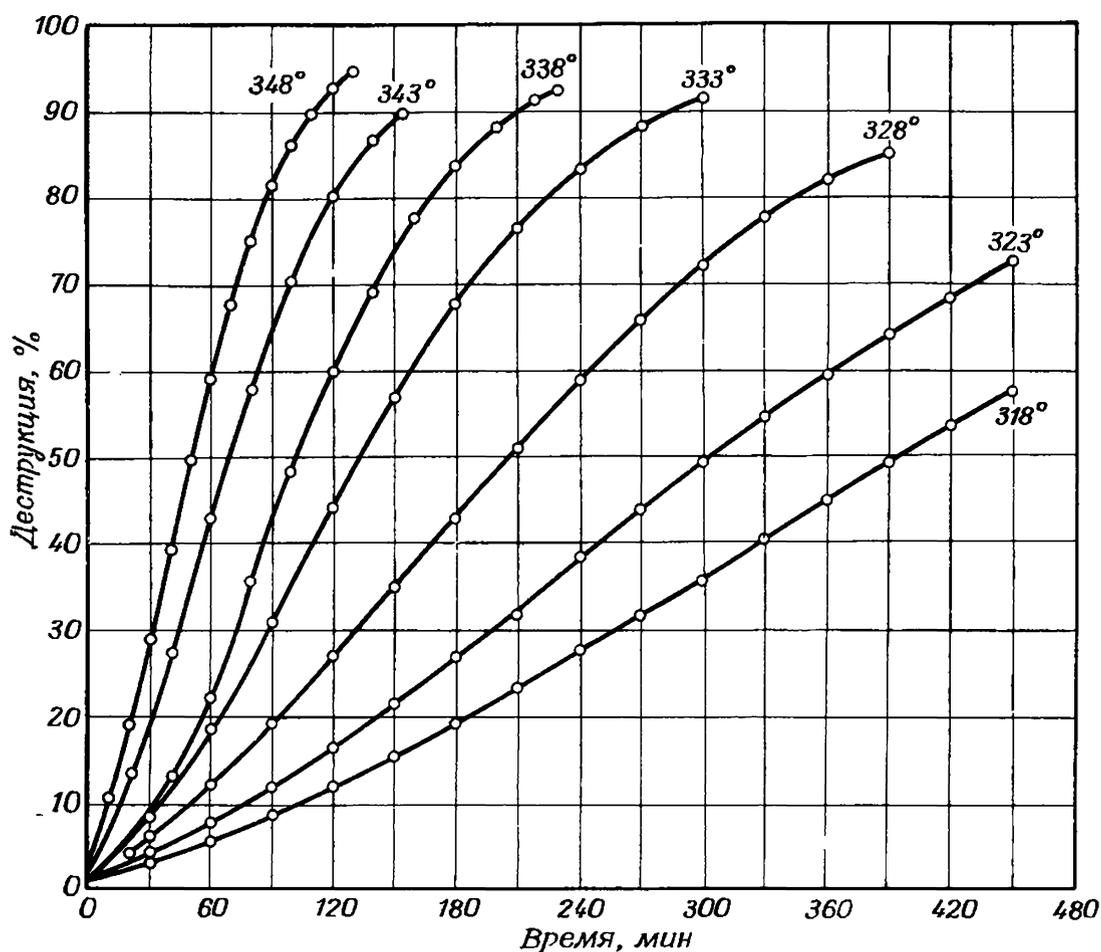
| Температура пиролиза, °С | G | F _V | F _{III} | F _{II} |
|-----------------------------|------|----------------|------------------|-----------------|
| 348 | 0,27 | 0,21 | 0,17 | 0,19 |
| 364 | 0,66 | 0,50 | 0,40 | 0,36 |
| 380 | 1,68 | 1,28 | 1,03 | 0,95 |
| 398 | 3,96 | 2,90 | 2,44 | 3,08 |

^a В процентах от веса образца в минуту.

скорости от обратной величины абсолютной температуры была определена в соответствии с уравнением Аррениуса энергия активации, равная 44,7 ккал/моль как для исходного полимера G, так и для его фракций F_{II}, F_{III}, F_V.

Кривые скорости, приведенные на рис. 17, показывают, что выделение от 3 до 15% летучих происходит еще до того, как начинается отсчет времени проведения данного опыта. Вероятнее всего, это обусловлено наличием в полимере слабых связей, которые подвергаются воздействию в первую очередь во время периода подъема температуры. После исчезновения слабых связей реакция, как уже отмечалось выше, по-видимому, протекает как реакция нулевого порядка. После потери 80% веса скорость реакции начинает уменьшаться.

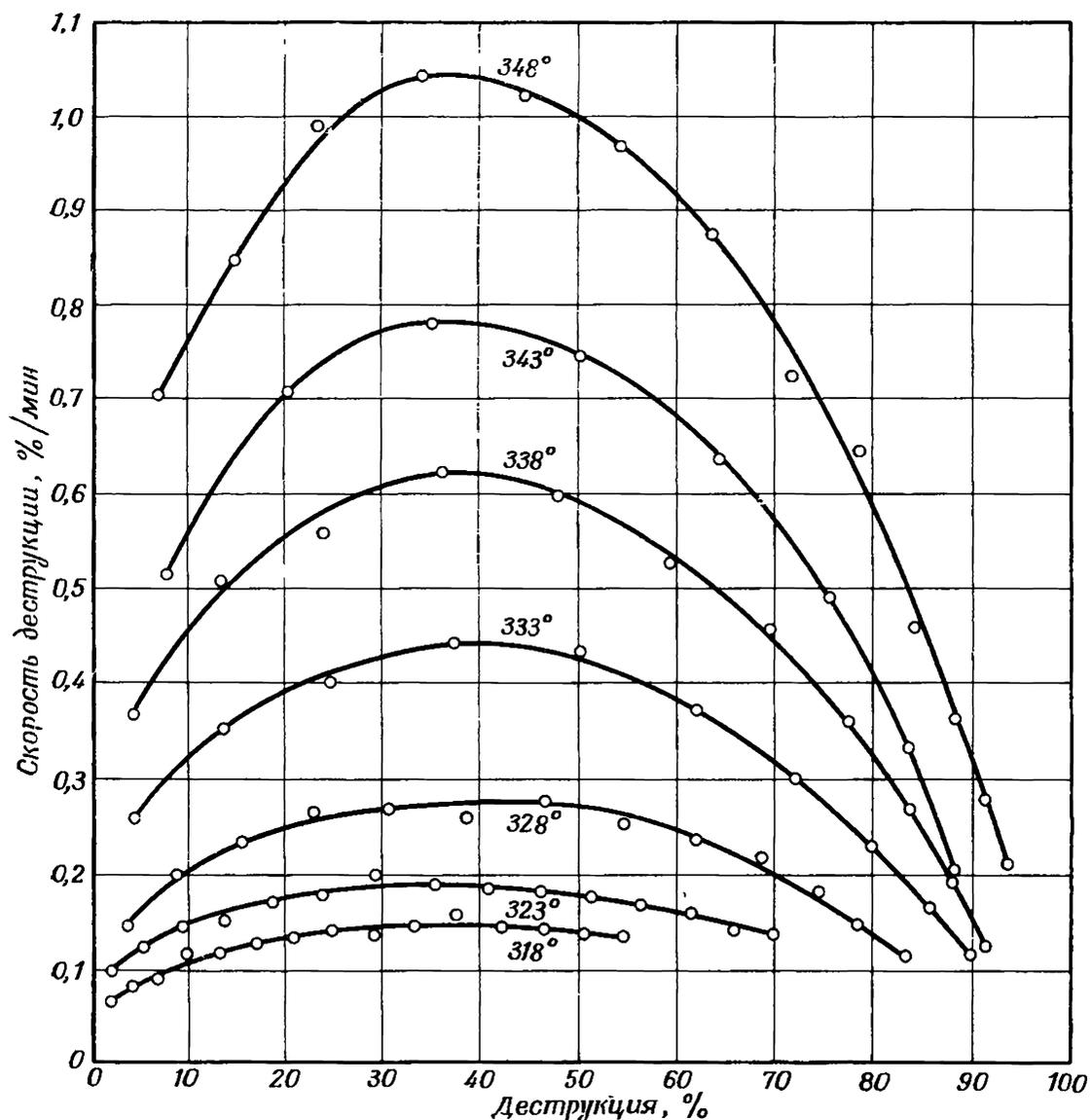
Измерения [8] скорости деструкции нефракционированного полистирола, полученного термической полимеризацией и имеющего молекулярный вес 230 000 (осмометрия), а также двух его фракций с молекулярными весами 106 000 и 584 000 (осмометрия) были проведены на пружинных термовесах, изображенных на рис. 8, I и 8, II. Кривые зависимости количества летучих от времени для полимера с молекулярным весом 230 000 показаны на рис. 18. Два других полимера дали аналогичные результаты. На всех кривых, полученных при различных температурах, наблюдается точка перегиба при 30—50%-ной потере веса. Исключение составляет



Р и с. 18. Суммарное количество летучих, образующихся при пиролизе нефракционированного полистирола с молекулярным весом 230 000 [8].

кривая, полученная при 318° , которая на участке, соответствующем 20—56%-ной потере веса, представляет собой почти прямую линию. Зафиксированное первоначальное количество летучих выделяется уже после потери 2—3% веса. Вероятно, это обусловлено теми же причинами, что и в случае кривых, изображенных на рис. 17.

Судя по виду кривых, приведенных на рис. 18, реакция не следует нулевому порядку. На рис. 19 показана зависимость скоростей реакций, рассчитанных на основании кривых, приведенных на рис. 18, от количества летучих. Эти кривые (рис. 19), имеют максимум при 35—40%-ной потере веса. При нулевом порядке реакции они представляли бы собой прямые линии, параллельные оси абсцисс. Если же указанные реакции были бы реакциями первого порядка, эти кривые также представляли бы собой прямые линии только с постоянным углом наклона. При 318° участок кривой, соответствующий 30—55%-ной потере веса, является почти прямой



Р и с. 19. Скорости термической деструкции полистирола с молекулярным весом 230 000 [8].

горизонтальной линией. Кривые скорости на рис. 19, по-видимому, все больше и больше выравниваются с понижением температуры пиролиза; таким образом, при достаточно низкой температуре следует ожидать, что участки кривых, отвечающие 20—80%-ной потере веса, будут иметь плато.

Для расчета энергии активации значение максимума можно использовать в качестве констант скорости реакции. Числовые значения этих констант скоростей для трех полимеров с молекулярными весами 230 000, 106 000 и 584 000 приведены в табл. 20. Энергия активации, рассчитанная на основании этих констант скоростей, оказалась одной и той же для всех трех образцов полимеров и равнялась 55 ккал/моль [8, 9, 15].

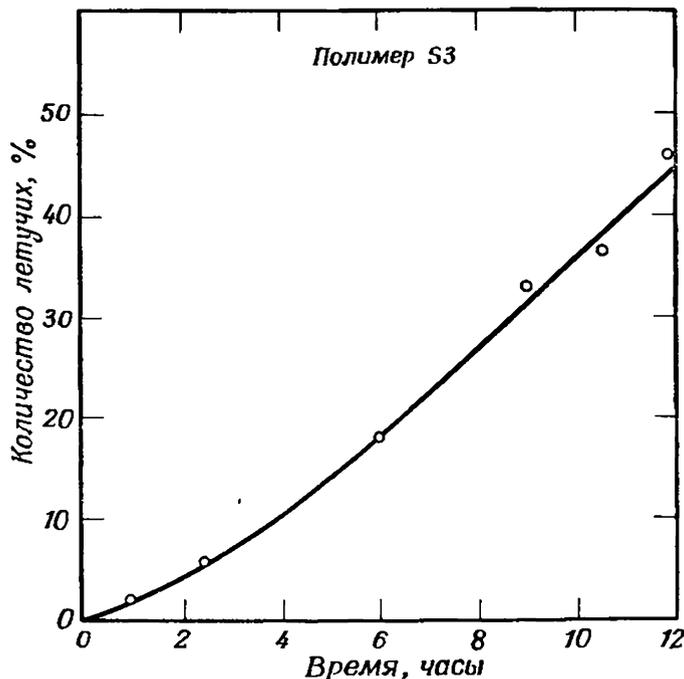
ТАБЛИЦА 20

Константы скорости ^a (максимальные значения) термической деструкции полистирола [8,9]

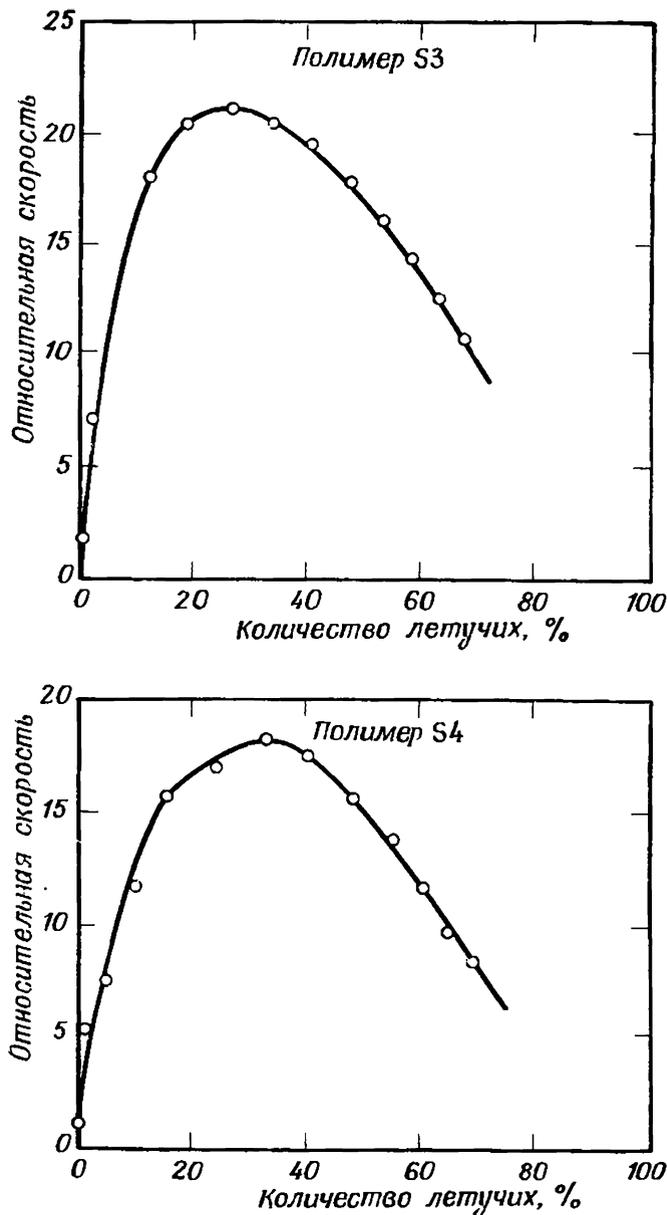
| Температура пиролиза, °С | Молекулярный вес | | |
|-----------------------------|------------------|---------|---------|
| | 230 000 | 106 000 | 584 000 |
| 318 | 0,145 | 0,107 | 0,120 |
| 323 | 0,190 | 0,141 | 0,170 |
| 328 | 0,272 | 0,212 | 0,210 |
| 333 | 0,440 | 0,285 | 0,335 |
| 338 | 0,620 | 0,425 | 0,430 |
| 343 | 0,780 | | |
| 348 | 1,045 | | |

^a В процентах от веса образца в минуту.

Грасси и Керр [6, 7] изучали скорости деструкции образца полистирола S3 (см. табл. 5) с помощью метода, основанного на измерении давления, используя молекулярный куб, изображенный на рис. 5 и 6. Они подвергали этот полимер пиролизу в вакууме при 290°. Полученная ими зависимость суммарного количества летучих от времени изображена на рис. 20. Спустя три года после



Р и с. 20. Кривая количество летучих — время для полимера стирола S3 при 290° [6].



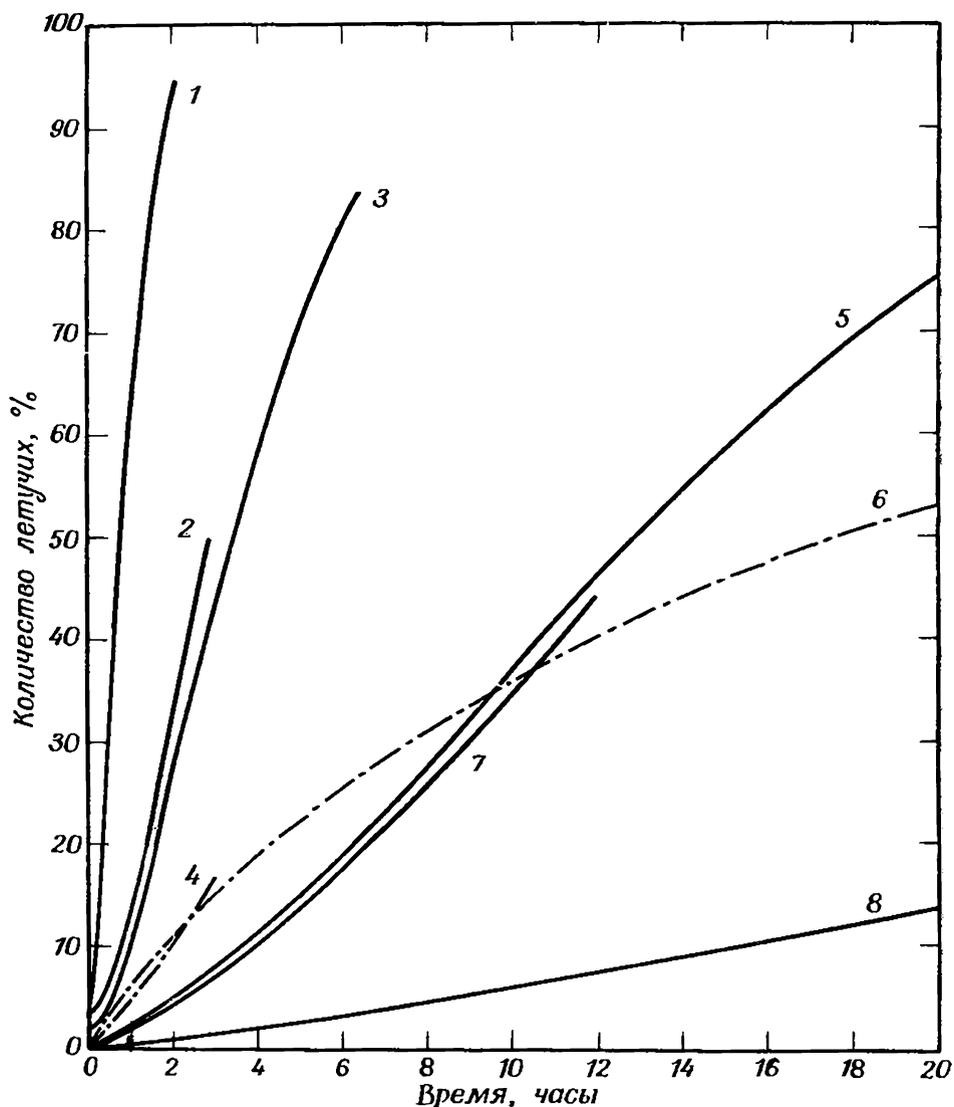
Р и с. 21. Зависимость скорости выделения летучих от глубины деструкции полимеров стирола S3 и S4 при 320° [6].

опубликования первой работы [6], эти авторы установили [7], что указанная ими температура была на 40° ниже, т. е. действительная температура равнялась 330°. Скорость деструкции при той температуре, определенная по отрезку кривой (рис. 20), соответствующему образованию от 18 до 45% летучих, равнялась 0,08 %/мин. Энергия активации вычислена не была, так как скорость определялась только при одной температуре.

Грасси и Керр провели дополнительное изучение скоростей деструкции при пиролизе в вакууме при 320° образцов S3 и S4 (табл. 5).

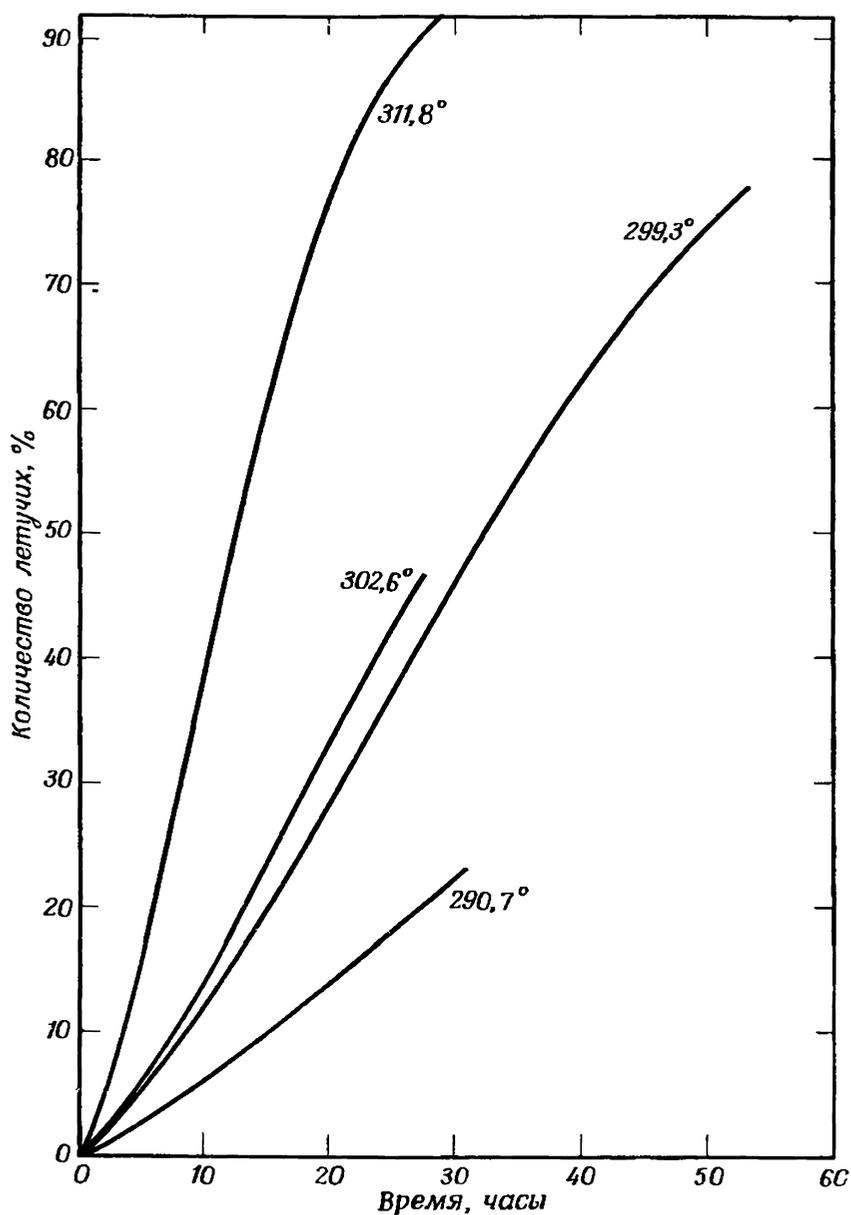
Результаты исследования показаны на рис. 21 в виде графиков зависимости относительных скоростей от количества летучих. Кривые, полученные для обоих полимеров, имели максимумы при $\sim 30\%$ летучих и были очень похожи на кривые, полученные Мадорским в аналогичных условиях (рис. 19).

На рис. 22 сопоставлены полученные различными авторами [15] кривые зависимости количества летучих, образующихся в результате термической деструкции полистирола, от времени. На этом рисунке приведены также две кривые для поли- α -метилстирола.



Р и с. 22. Кривые термической деструкции полимеров при различных температурах, полученные различными авторами.

— полистирол; — — — — — поли- α -метилстирол. 1 — М — 348°, 2 — Е — 364°, 3 — М — 328°, 4 — Е — 281°, 5 — М — 311,8°, 6 — М — 247,1°, 7 — Г — 330°, 8 — М — 290,7°. Буквы перед каждой температурой указывают на фамилию автора, проводившего исследование: Г — Грасси; Е — Еллинек; М — Мадорский.



Р и с. 23. Термическая деструкция полистирола с молекулярным весом 230 000, исследованная в приборе с электронными весами [15].

Термические свойства этого полимера будут рассматриваться в этой же главе.

Расхождение данных, приведенных на рис. 22, может являться следствием применения различных методов и условий проведения эксперимента. Но основная причина, как полагают, заключается в различных методах калибровки термопар и измерения температур. Расхождения могут быть вызваны различными способами расположения термопары относительно образца и тигля с образцом относительно нагревателя.

Как уже отмечалось при описании метода измерения скоростей деструкции, в приборах, снабженных пружинными весами, некоторая часть образца полимера улетучивается во время первоначального подъема температуры, который обычно длится ~ 15 мин. Однако начальная стадия деструкции имеет чрезвычайно большое значение, поскольку она позволяет обнаружить некоторые детали, связанные с иницированием термической деструкции.

Сведения по этому вопросу были получены [15] в результате проведения ряда опытов в приборах с электронными весами (см. рис. 8, II и 8, III). Такие приборы полностью автоматизированы, могут работать в течение длительного времени при низких температурах и, следовательно, при низких скоростях. В этих условиях потери веса в период нагревания в течение ~ 15 мин незначительны. Кроме того, регистрация скорости производится автоматически и более надежно. В этих опытах использовался описанный ранее полистирол с молекулярным весом 230 000.

На рис. 23 изображены кривые зависимости количества летучих от времени для четырех температур 290,7, 299,3, 302,6 и 311,8°. Интересной особенностью этого рисунка является то, что все кривые выходят из начала координат; это показывает, что на начальной стадии скорость увеличивается постепенно в течение первых нескольких минут пиролиза.

Изучение порядка реакции, происходящей при термической деструкции полистирола, проводилось [9] в ряде опытов по пиролизу в приборах, снабженных электронными весами.

Кроме трех образцов полимера $A_{исх}$, $A_{в.ф}$ и $A_{н.ф}$ с молекулярным весом 2 250 000, 5 000 000 и 2 000 000, приведенных в табл. 7, исследовались еще три других образца с низким молекулярным весом (табл. 21). Для приготовления этих полимеров использовалась

ТАБЛИЦА 21

Образцы полистирола, используемые для изучения пиролиза на электронных весах [9]

| Образец | Характеристика образца | Молекулярный вес |
|-----------|----------------------------|------------------|
| $B_{исх}$ | Нефракционированный | 51 000 |
| $B_{в.ф}$ | Высокомолекулярная фракция | 66 000 |
| $B_{н.ф}$ | Низкомолекулярная фракция | 24 000 |

следующая методика. Нефракционированный полимер получали нагреванием мономера при 180° до $\sim 30\%$ -ной конверсии. Реакционную смесь растворяли в метаноле и высаживали полимер водой.

Средневязкостный молекулярный вес нефракционированного полимера был равен 51 000.

Исходный раствор для фракционирования содержал 0,6% полимера в смеси метилэтилкетона и ацетона, взятых в соотношении 1 : 1; в качестве осадителя использовался метанол. Было выделено двенадцать фракций. Молекулярный вес этих фракций был определен вискозиметрическим методом. Характеристическую вязкость определяли в бензоле при 40° с использованием вискозиметра Уббелодде; молекулярные веса рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 10^{-4} \cdot M^{0,75},$$

которое очень близко к уравнению Флори [25].

Были исследованы нефракционированные полимеры $A_{исх}$ (табл. 7) и $B_{исх}$ (табл. 21) и их фракции. В табл. 22 приведены некоторые из

ТАБЛИЦА 22

Скорости деструкции полистирола при 307,5° [9]

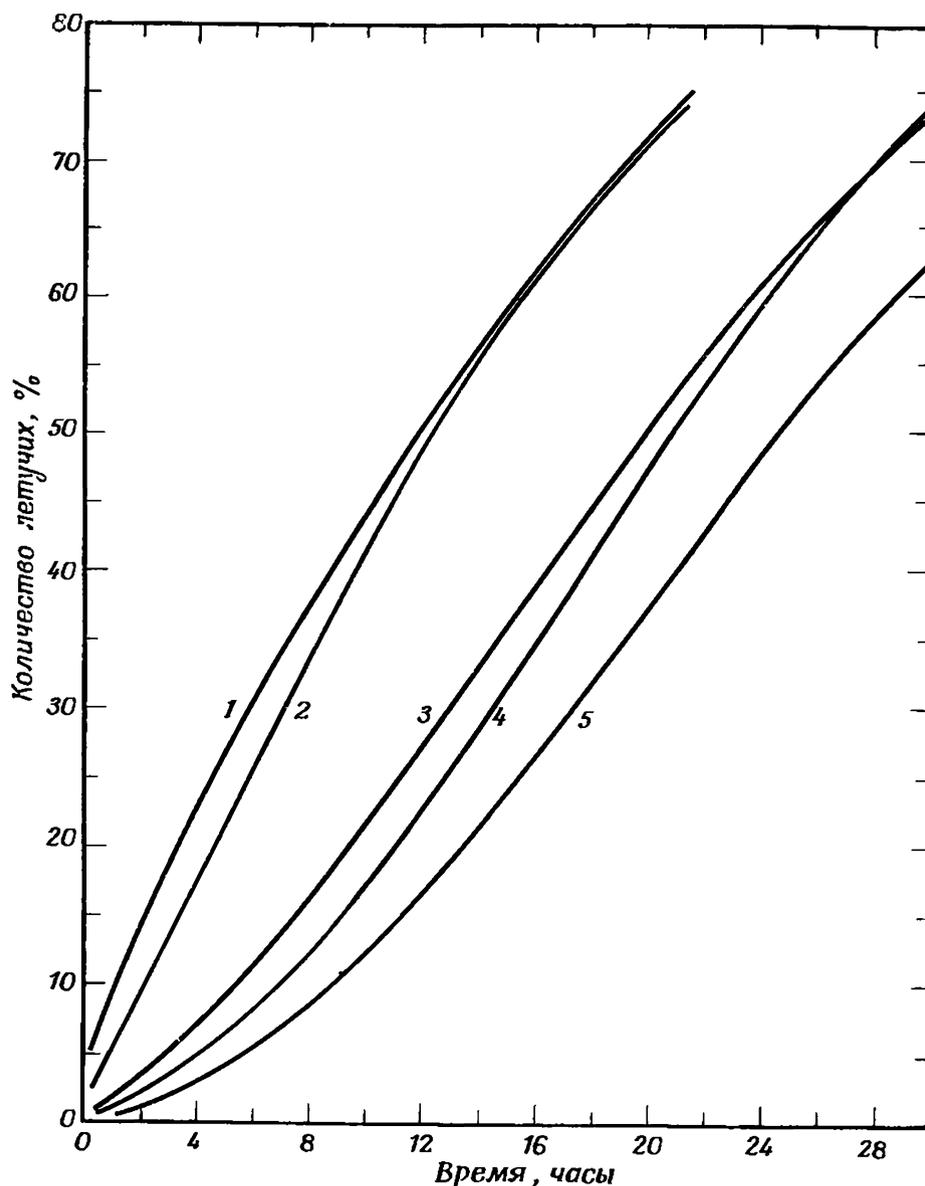
| Образец | Молекулярный вес | Длительность нагревания, часы | Количество летучих, % | Максимальная скорость деструкции, %/мин |
|-----------|------------------|-------------------------------|-----------------------|---|
| $A_{исх}$ | 2 250 000 | 30 | 73,0 | 0,0480 |
| $A_{в.ф}$ | 5 000 000 | 30 | 62,5 | 0,0450 |
| $A_{н.ф}$ | 2 000 000 | 30 | 62,5 | 0,0450 |
| $B_{исх}$ | 51 000 | 22 | 74,0 | 0,0555 ^а |
| $B_{в.ф}$ | 66 000 | 30 | 73,0 | 0,0534 |
| $B_{н.ф}$ | 24 000 | 22 | 73,0 | 0,0690 |

^а Это значение скорости соответствует точке перегиба, а не максимуму на кривой скорости.

полученных данных, а на рис. 24 изображена зависимость потери веса образца от времени. Кривые пиролиза фракций $A_{в.ф}$ и $A_{н.ф}$ с молекулярным весом 5 000 000 и 2 000 000 соответственно идентичны. Эти кривые, полученные для высокомолекулярных образцов, имеют точки перегиба и напоминают кривые пиролиза нефракционированного полистирола с молекулярным весом 230 000, приготовленного термической полимеризацией, и двух его фракций с молекулярными весами 106 000 и 584 000 [8].

На основании кривых, приведенных на рис. 24, были рассчитаны скорости деструкции. На рис. 25 приведена зависимость этих скоростей от общего количества летучих.

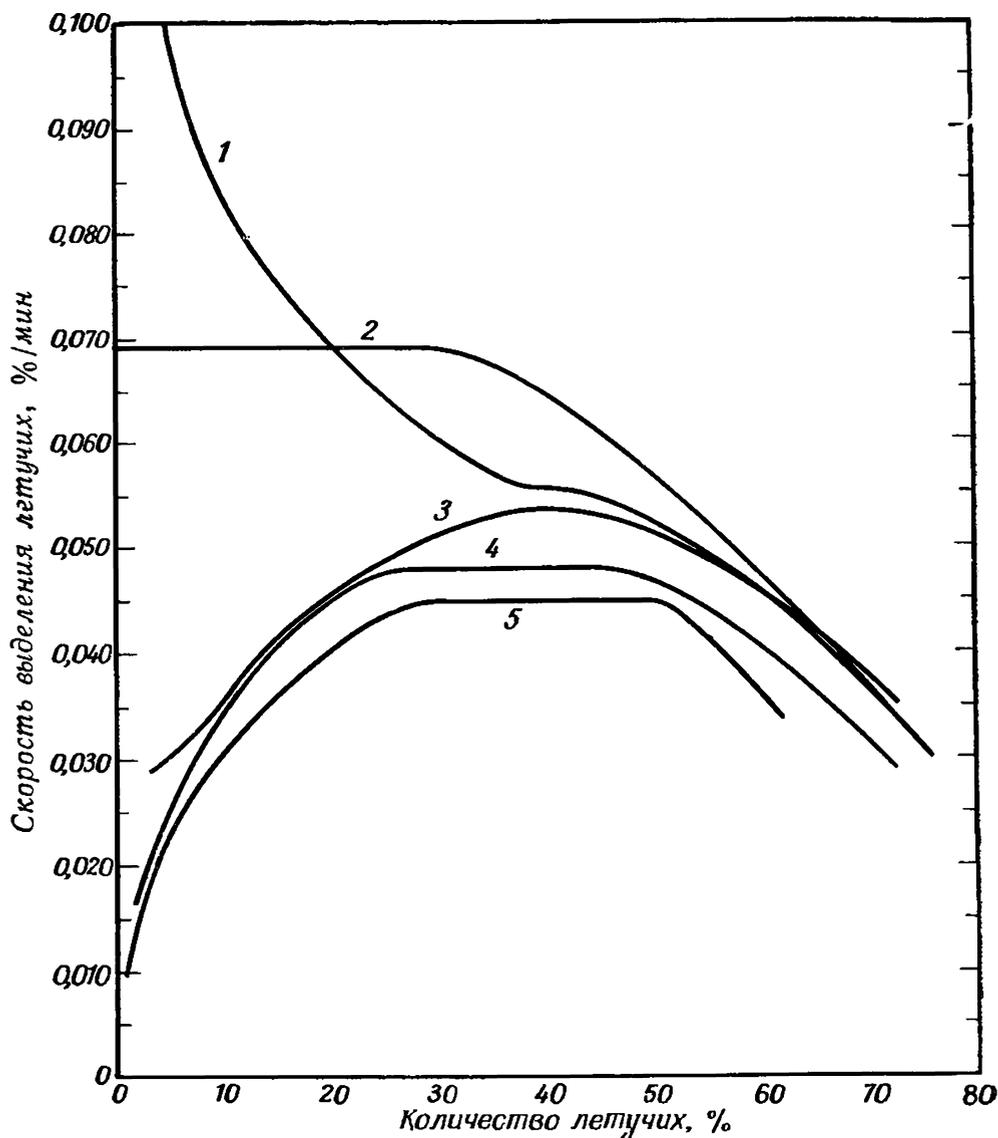
Для высокомолекулярных полимеров, фракционированных и нефракционированных, наблюдается постепенное увеличение скорости вплоть до потери веса, равной ~25%, затем на кривых появляется плато, простирающееся приблизительно до потери веса,



Р и с. 24. Суммарное количество летучих при пиролизе нефракционированного и фракционированного полистирола с низким и высоким молекулярными весами при $307,5^\circ$ в приборе с электронными весами [9].

Молекулярный вес полимеров: 1 — 51 000; 2 — 24 000; 3 — 66 000; 4 — 2 250 000; 5 — 2 000 000 или 5 000 000.

равной 50%, и, наконец, скорость падает, стремясь к нулю при количестве летучих, достигающем 100%. Кривая скорости деструкции фракции Б_{в.ф} (мол. вес 66 000) напоминает кривые, полученные для полимеров с высоким молекулярным весом, если не считать того, что вместо плато на ней имеется максимум. Скорость деструкции фракции Б_{н.ф} с молекулярным весом 24 000 постоянно вплоть до ~30%-ной потери веса, затем она уменьшается, стремясь к нулю, при количестве летучих, равном 100%. Скорость деструкции



Р и с. 25. Скорость выделения летучих при пиролизе фракционированного и нефракционированного полистирола с высоким и низким молекулярными весами в приборе с электронными весами [9].

Молекулярный вес полимеров: 1 — 51 000; 2 — 24 000; 3 — 66 000; 4 — 2 250 000; 5 — 2 000 000 или 5 000 000.

образца $B_{исх}$ (мол. вес 51 000) вначале очень высока; при образовании 45% летучих на кривой скорости имеется ярко выраженный перегиб, после чего скорость постепенно уменьшается.

Первоначально быстрое падение молекулярного веса полистирола с высоким молекулярным весом, полученного в условиях, совершенно исключающих попадание в него примесей, катализаторов или кислорода, обусловлено главным образом случайными разрывами цепи, приводящими к образованию насыщенных, нена-

сыщенных и имеющих свободный радикал концевых групп. Потеря веса образца в это время составляет всего несколько процентов (см. рис. 12). Эта потеря происходит отчасти вследствие улетучивания некоторых больших фрагментов цепи, способных испаряться, однако главным образом она обусловлена улетучиванием мономеров и димеров, отщепляющихся по цепному механизму от цепей со свободными радикалами на концах. После этого первоначального падения молекулярного веса приблизительно до 100 000 дальнейшее его уменьшение происходит значительно медленнее и кривые показывают тенденцию к стабилизации молекулярного веса (рис. 12).

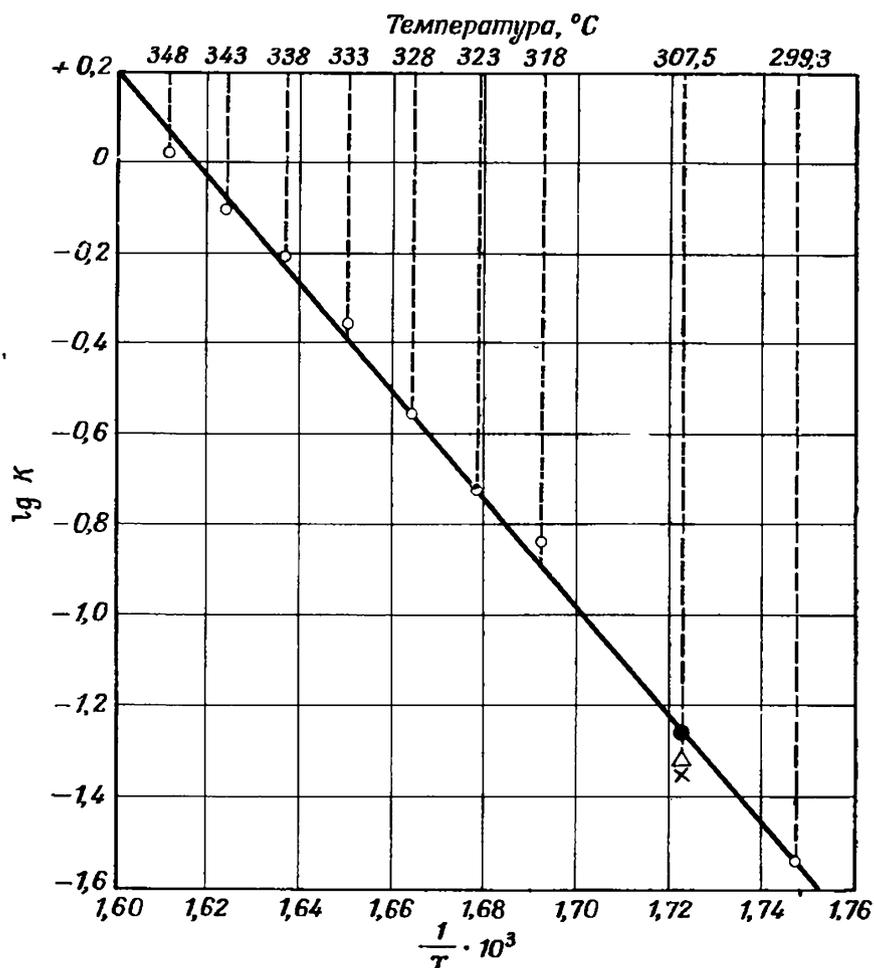
Такое поведение полистирола не зависит от молекулярно-вещного распределения образца или от его чистоты, если только он не слишком загрязнен и если его молекулярный вес не ниже 100 000. Так, например, для образца нефракционированного полистирола с молекулярным весом 230 000 получена кривая точно такого же типа, как и для фракционированного полистирола с молекулярным весом 2 000 000 (рис. 12). Аналогично этому кривые, изображенные на рис. 11, имеют точно такую же форму, как и кривые на рис. 12, хотя некоторые образцы были получены в присутствии катализатора (табл. 5) и имели сравнительно низкие молекулярные веса.

Контраст между очень быстрым первоначальным падением молекулярного веса и очень медленным уменьшением его после достижения величины, равной $\sim 100\ 000$, наблюдаемый при пиролизе полимера $A_{н.ф}$ (мол. вес 2 000 000), можно объяснить тем, что длинные цепи термически менее стабильны, чем короткие. Таким образом, в длинных цепях происходит больше актов термического расщепления на единицу длины¹ цепи в единицу времени, чем в коротких.

Кривые скорости термической деструкции полистирола обычно имеют максимум (рис. 19 и 21). Однако с понижением температуры пиролиза эти максимумы расширяются и стремятся перейти в плато; при достаточно низких температурах на кривых скорости действительно имеются плато, см., например, рис. 25.

Образование плато можно объяснить, исходя из механизма термической деструкции полистирола. Как уже отмечалось выше, случайные разрывы цепи приводят к образованию трех типов концевых групп: насыщенных, ненасыщенных и имеющих свободный радикал. Большая часть летучих образуется вследствие цепного отщепления от концов цепи, имеющих свободные радикалы, приводящего к появлению мономеров и некоторого количества димеров;

¹ Вероятность разрыва более длинных цепей больше потому, что число связей больше. Но утверждение автора «на единицу длины» не обосновано.—
Прим. ред.



Р и с. 26. График Аррениуса для скоростей термической деструкции полистирола [8, 9].

Образцы полистирола: ○ мол. вес 230 000; ● Б_{В.ф}; △ А_{НСХ}; × А_{В.ф} и А_{Н.ф}.

эти продукты составляют около 60 вес.% от общего количества летучих. Распад цепей и цепное отщепление осколков от концов цепи протекают с различными скоростями. Скорость потери веса зависит главным образом от числа цепей со свободными радикалами на концах, присутствующих в полимере на любой данной стадии деструкции. Скорость случайных разрывов цепи после первоначальной потери веса, составляющей несколько процентов, замедляется и происходит стабилизация молекулярного веса. При низкой температуре пиролиза скорость образования новых концевых групп в результате разрыва цепей уравнивается скоростью исчезновения таких групп благодаря полному цепному распаду макро-радикалов, поэтому плато определяют константы скорости и реакция, следовательно, имеет нулевой порядок. При более высоких температурах равновесие между этими двумя реакциями существует

в течение короткого периода времени, а на кривых скорости вместо плато наблюдаются пики.

Молекулярный вес фракции полистирола Б_{в.ф} 66 000 (рис. 25); эта величина соответствует той области, где молекулярный вес является стабильным. Хотя температура деструкции достаточно низка для того, чтобы произошло образование плато, вскоре после достижения стабилизации скорость потери веса начинает падать и в результате на кривой вместо плато появляется максимум (рис. 25).

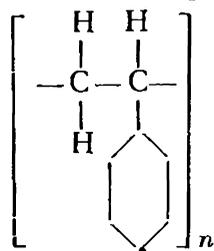
В нефракционированном полимере Б_{исх} (мол. вес 51 000) содержится, очевидно, большое количество очень коротких цепей. Из кривой зависимости скорости деструкции этого полимера от количества летучих видно, что вначале деструкция идет с высокой скоростью, затем скорость несколько уменьшается и приблизительно при 40%-ной потере веса наступает короткий интервал стабилизации. После этого кривая имеет примерно такой же наклон к оси абсцисс, что и другие кривые. Фракция Б_{н.ф} (мол. вес 24 000) имеет узкое молекулярно-весовое распределение и не содержит очень коротких цепей. Она разлагается вначале вплоть до 30%-ной потери веса с высокой скоростью, причем можно считать, что по реакции нулевого порядка. После этого скорость постепенно уменьшается вследствие исчезновения части наиболее коротких цепей в процессе цепного распада.

На рис. 26 приведена кривая Аррениуса, используемая для определения энергии активации реакции термической деструкции полистирола в интервале температур 299,3—348°. Кривая построена по результатам определения скоростей деструкции полистирола с молекулярным весом 230 000 и образцов полистирола Б_{в.ф}, А_{исх}, А_{в.ф} и А_{н.ф}. Полученное значение энергии активации составляет 55 ккал/моль.

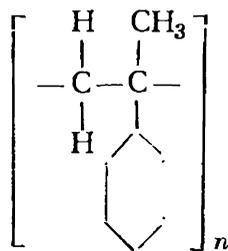
ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛ

Пиролиз

Поли- α -метилстирол отличается по структуре от полистирола только тем, что в α -положении по отношению к фенильной группе у него вместо атома водорода находится метильная группа



Полистирол



Поли- α -метилстирол

Однако это различие оказывает существенное влияние на термические свойства указанных полимеров. В то время как при пиролизе полистирола в вакууме в интервале температур 200—500° образуется 40,6% мономера, выход мономера при проведении пиролиза поли- α -метилстирола в аналогичных условиях составляет 95—100%.

Систематическое исследование [12] пиролиза поли- α -метилстирола, а также изучение природы и распределения продуктов его деструкции было проведено в вакуумных приборах, изображенных на рис. 1 и 2. Низкотемпературной полимеризацией полимер был получен в виде хлопьев; молекулярный вес его, определенный методом светорассеяния, был равен 350 000. Образцы весом от 14 до 35 мг подвергались пиролизу в течение получаса, летучие фракции собирали и анализировали в масс-спектрометре.

Результаты опытов приведены в табл. 23. Мономерная фракция V_{25} составляла в среднем 95% от количества летучих. Оставшиеся

ТАБЛИЦА 23
Пиролиз поли- α -метилстирола^а [12]

| Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | V_{25} , % от количества летучих |
|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 259 | 2,6 | 91,7 |
| 279 | 31,3 | 94,3 |
| 299 | 79,4 | 93,6 |
| 329 | 99,8 | 96,4 |
| 329 | 99,7 | 97,9 |
| 329 | 99,7 | 99,2 |
| 344 | 100,0 | 93,8 |
| 349 | 100,0 | 93,9 |
| | Среднее | 95,1 |

^а Длительность каждого опыта 30 мин.

5% летучих невозможно было собрать, однако они, по-видимому, не являются фракцией типа $V_{\text{пир}}$, поскольку не наблюдается видимого осадка в том месте, где обычно собирается эта фракция. Поли- α -метилстирол значительно менее стабилен, чем полистирол [12]. Это обусловлено наличием четвертичного атома углерода, который ослабляет смежную С — С связь. С помощью масс-спектрометрического анализа было найдено, что фракция V_{25} состоит исключительно из мономера.

Пиролиз при 500, 800 и 1200° изучали в вакууме и в атмосфере гелия [17] с использованием приборов, показанных на рис. 3 и 4. Вес образцов колебался в пределах 8—11 мг. Длительность каждого опыта была такая же, как и в опытах по пиролизу полистирола, проводимых в аналогичных условиях. Как видно из табл. 24,

ТАБЛИЦА 24

Пиролиз поли- α -метилстирола в вакууме при высоких температурах [17]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание фракций, % от общего количества летучих | | |
|---------|--------------------------|-----------------------|--|-----------------|-------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₁₉₀ |
| 1 | 500 | 99,0 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 500 | 99,4 | 0 | 100 | 0 |
| 3 | 800 | 100,0 | 11,2 | 88,7 | 0,1 |
| 4 | 800 | 100,0 | 5,4 | 94,3 | 0,3 |
| 5 | 1200 | 98,7 | 34,3 | 54,2 | 11,5 |
| 6 | 1200 | 99,4 | 32,6 | 61,1 | 6,3 |

фракции V₂₅ и V₋₁₉₀ составляют значительное количество от летучих продуктов деструкции. Результаты анализов этих фракций суммированы и приведены в табл. 25; в этой таблице также указан выход фракции V_{пир}, образующейся при 800 и 1200°. Средний молекулярный вес V_{пир} равен 300; он был определен микрокриоскопическим методом.

Интересной особенностью поли- α -метилстирола является то, что в интервале температур 200—500° он почти полностью превращается в мономер. Наличие фенильных групп у каждого чередующегося атома углерода в цепи полистирола блокирует в какой-то степени передачу водорода от места разрыва цепи в межмолекулярной или внутримолекулярной реакции. В результате значительное количество разрывов приводит к образованию цепей, имеющих на концах свободные радикалы; вследствие цепного распада они превращаются в мономер и димер. Другие типы разрывов, сопровождающиеся переносом водорода и образованием одной насыщенной и одной ненасыщенной концевых групп, приводят к снижению молекулярного веса оставшегося продукта. Фрагменты, размер которых больше, чем у димера, образуются при дальнейшем распаде полимерных цепей.

В случае проведения пиролиза поли- α -метилстирола при температурах ниже 500° перенос водорода от места разрыва цепей полностью блокирован из-за наличия в α -положении наряду с фениль-

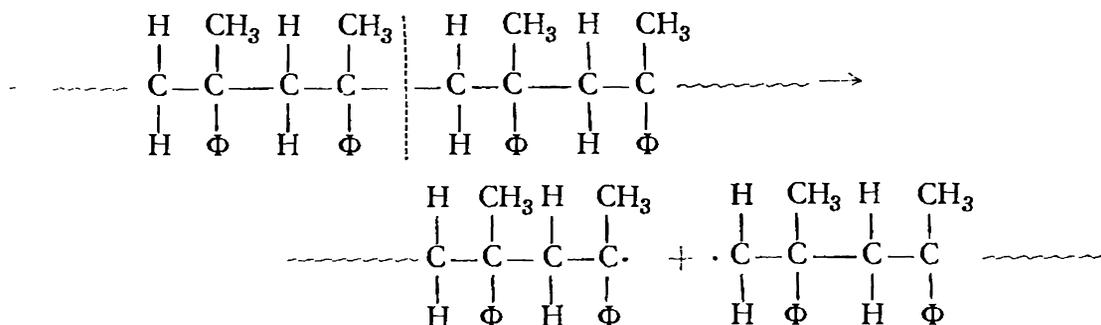
ТАБЛИЦА 25

Анализ летучих продуктов пиролиза поли- α -метилстирола в вакууме при высоких температурах [17]

| Температура пиролиза, °C | 500 | | 800 | | 1200 | |
|--------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 ^a | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| № опыта | | | | | | |
| Компоненты б | | | | | | |
| H ₂ | — | — | 0,1 | 0,1 | 1,7 | 1,3 |
| CH ₄ | — | — | 0,3 | 0,3 | 5,6 | 3,1 |
| C ₂ H ₂ | — | — | — | — | 0,8 | 0,7 |
| C ₂ H ₄ | — | — | 0,5 | 0,1 | 3,8 | 3,2 |
| C ₃ H ₄ | — | — | 0,8 | 0,3 | 1,0 | 1,8 |
| C ₃ H ₆ | — | — | 0,8 | 0,2 | 0,7 | 0,4 |
| C ₄ H ₄ | — | — | — | — | 0,5 | 1,9 |
| C ₆ H ₆ | — | — | 2,0 | 1,1 | 9,3 | 13,3 |
| C ₇ H ₈ | — | — | 0,4 | 0,3 | 6,1 | 3,6 |
| C ₈ H ₈ | — | — | — | — | 2,6 | 4,2 |
| C ₉ H ₁₀ | 100,0 | 100,0 | 83,9 | 92,2 | 33,6 | 33,9 |
| V _{пир} | 0 | 0 | 11,2 | 5,4 | 34,3 | 32,6 |
| Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^a Номера опытов те же, что и в табл. 24.^б Содержание компонентов дано в весовых процентах от общего количества летучих.

ными группами групп CH₃. Образовавшиеся осколки макромолекул имеют на концах свободные радикалы и превращаются в мономер в результате распада по цепному механизму:



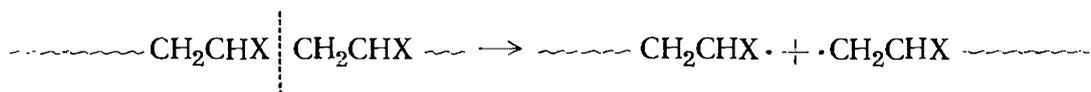
Если пиролиз проводят при 800 или 1200°, то образуются значительные количества фракции V_{пир}. Это можно объяснить тем, что

осколки цепи, размер которых превышает размер мономера, улетучиваются из зоны нагрева до того, как успеет произойти цепной распад до мономера.

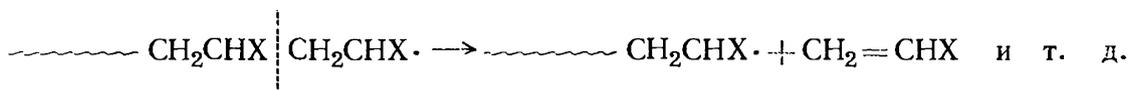
Образование небольших молекул типа H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 при температурах 800 и 1200° происходит, вероятнее всего, в результате расщепления мономера или более крупных осколков цепи во время их диффузии из образца и прохождения через зону нагрева прибора (вторичные реакции). В результате этого выход мономера C_9H_{10} , как это видно из табл. 25, падает при 1200° до 33,9%.

Симха, Уолл и др. [11, 26—29] предложили цепной механизм термической деструкции полимеров типа полистирола и поли- α -метилстирола, который предусматривает следующие стадии.

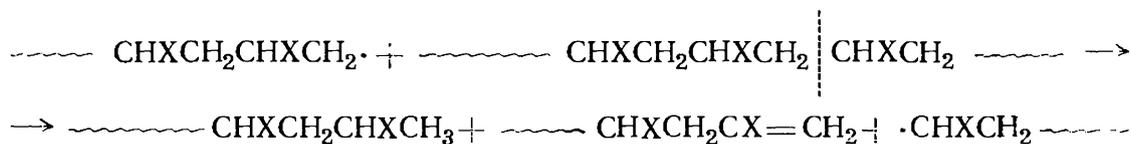
а. Инициирование:



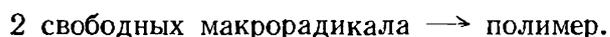
б. Рост цепи:



в. Межмолекулярная или внутримолекулярная передача цепи:



г. Обрыв цепи:



Более детально цепной механизм термической деструкции рассматривается в гл. IV, посвященной полиолефинам.

Скорость деструкции

Еллинек [4] изучал пиролиз поли- α -метилстирола (мол. вес 70 000) в вакууме в температурном интервале $280\text{--}363^\circ$, используя молекулярный куб с кварцевыми пружинными весами, изображенный на рис. 7. Вес образцов составлял ~ 20 мг. На рис. 27 показана полученная суммарная потеря веса (в процентах) от длительности пиролиза. Начальные участки кривых (потеря веса 0—50%) представляют собой прямые линии. Протяженность линейного участка увеличивается с возрастанием температуры; так, при 363° линейный участок кривой удлиняется до значений потери

веса, приблизительно равных 80%. Линейная зависимость суммарной потери веса от длительности пиролиза показывает, что реакция имеет нулевой порядок. За прямолинейным участком кривые имеют неопределенную форму, однако обычно форма их указывает на то, что происходит уменьшение скорости реакции.

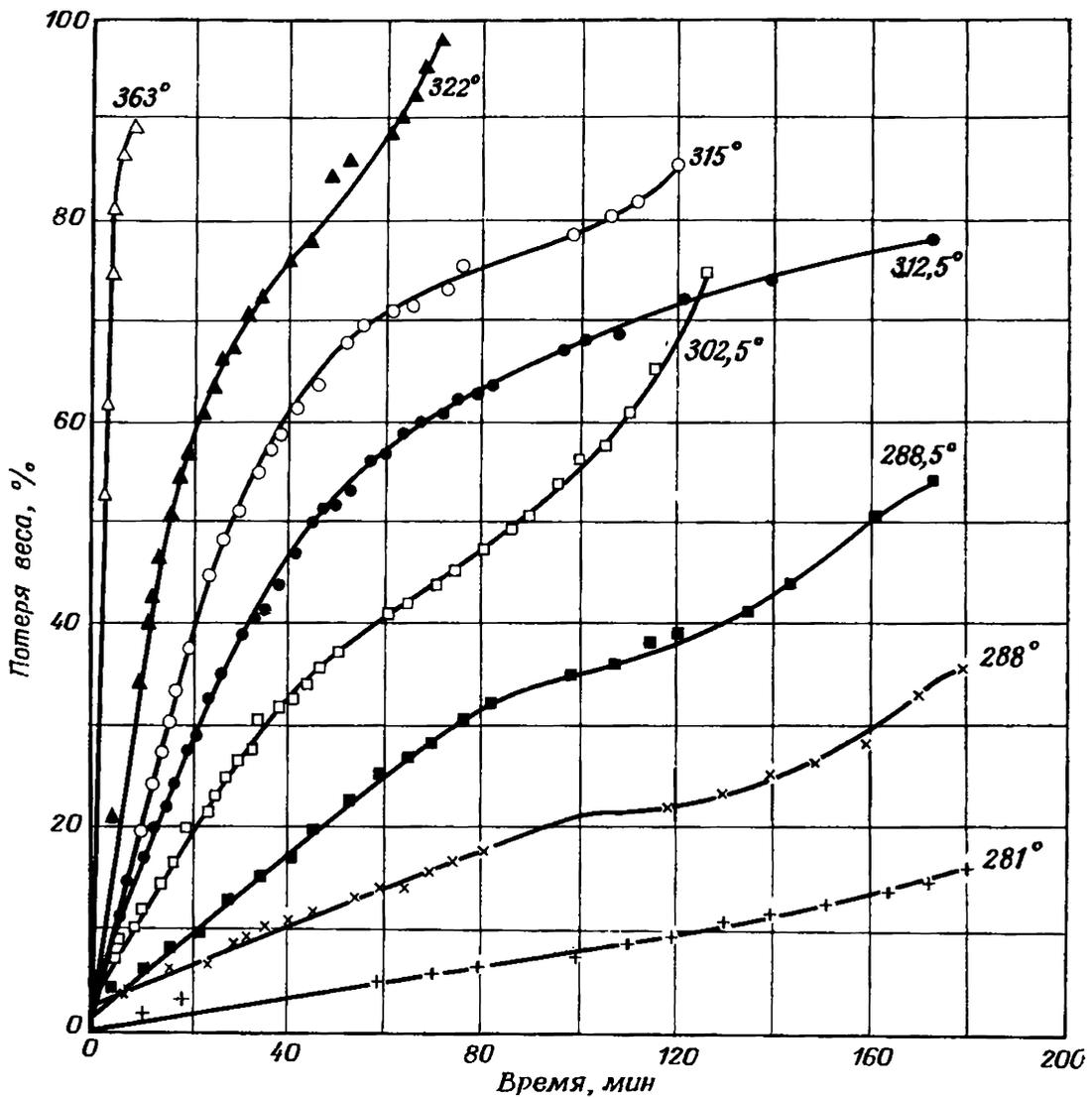
ТАБЛИЦА 26
Константы скорости термической деструкции
поли- α -метилстирола [4]

| Температура пиролиза, °C | Константа скорости, %/мин |
|--------------------------|---------------------------|
| 281 | 0,083 |
| 288 | 0,203 |
| 288,5 | 0,393 |
| 302,5 | 0,792 |
| 312,5 | 1,18 |
| 315 | 2,00 |
| 322 | 27,14 |
| 363 | 53,04 |
| 363 | 47,70 |

В табл. 26 приведены константы скоростей, рассчитанные на основании прямолинейных участков кривых. Энергия активации, найденная с помощью указанных в таблице констант, равняется 44,8 ккал/моль.

Используя аппаратуру, позволяющую следить за изменением давления в системе, аналогичную той, которая применялась Грасси и Мелвиллом, Браун и Уолл [29] изучали скорости деструкции образцов поли- α -метилстирола (12—120 мг) с молекулярными весами 345 000, 258 000, 155 000 и 79 000. При изображении графической зависимости скорости конверсии от ее величины были получены почти прямые линии с наклоном в сторону 100%-ной конверсии. Следовательно, реакция имеет первый порядок, характерный для механизма деструкции, протекающей по закону случая. Для всех образцов полимеров энергия активации суммарного процесса равняется 65 ккал/моль. Было показано, что скорости увеличиваются с возрастанием молекулярного веса исходного полимера.

Авторы считают, что полученные результаты указывают на то, что инициирование происходит по закону случая, а распад протекает по цепному механизму; длина цепи составляет 1340 мономерных единиц на один свободный радикал.



Р и с. 27. Деструкция поли- α -метилстирола в вакууме [4].

В Национальном бюро стандартов были проведены измерения скоростей деструкции поли- α -метилстирола [15, 30] в интервале температур 260,5—275,5 и 228,8—247,1° с помощью метода, основанного на определении потери веса. В первом случае использовалась аппаратура с пружинными весами (рис. 8, I и 8, II), во втором — аппаратура с электронными весами (рис. 8, II и 8, III). Вес образцов во всех опытах не превышал 5—6 мг. Опытным путем было найдено, что при измерении скоростей деструкции по потере веса использование образцов с бóльшим весом в тиглях диаметром ~ 8 —10 мм приводит к потере части образца из-за разбрызгивания [8]. Результаты опытов приведены в табл. 27 и 28.

Зависимости суммарного количества летучих от времени и скоростей реакций от количества летучих при температурах пиролиза

ТАБЛИЦА 27

Условия опытов по определению скорости термической деструкции поли- α -метилстирола на термовесах с вольфрамовой пружиной [30]

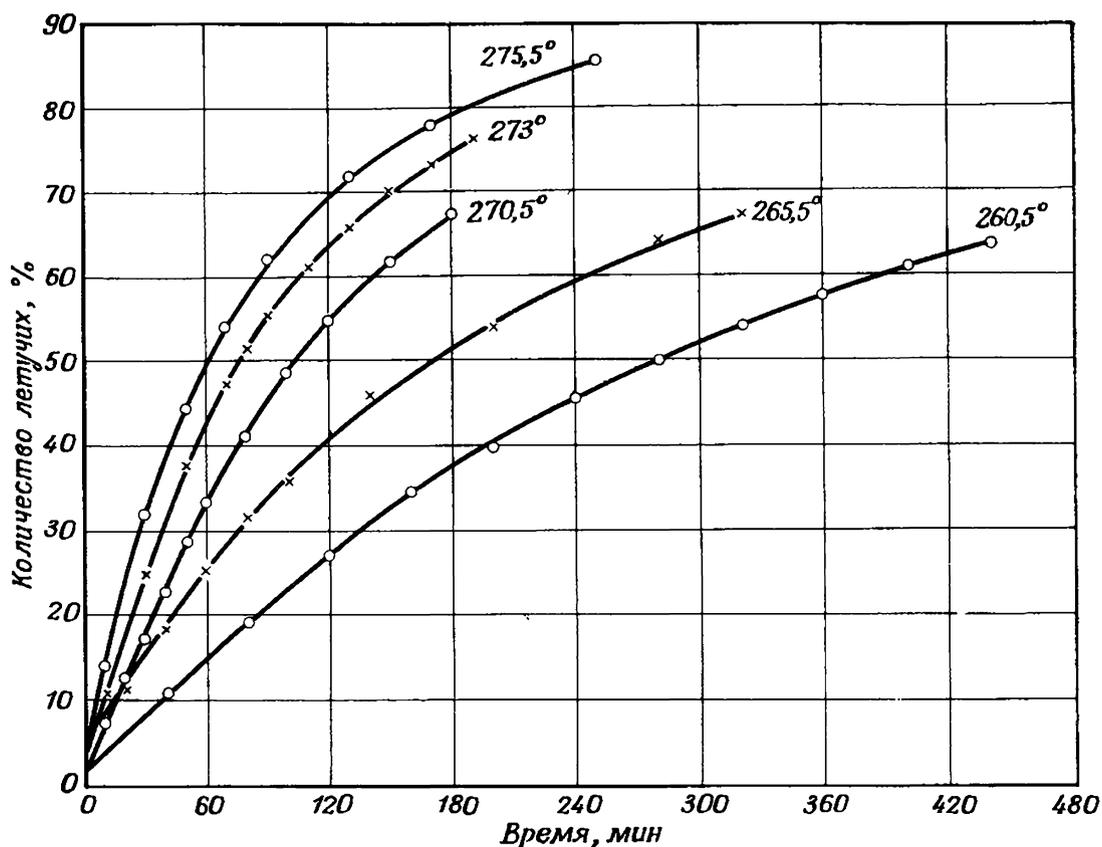
| Температура пиролиза, °C | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Константа скорости, %/мин |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 260,5 | 440 | 63,6 | 0,276 |
| 265,5 | 320 | 67,5 | 0,470 |
| 270,5 | 135 | 60,5 | 0,772 |
| 273,0 | 190 | 76,5 | 0,970 |
| 275,5 | 250 | 85,2 | 1,165 |

ТАБЛИЦА 28

Условия опытов по определению скорости термической деструкции поли- α -метилстирола на электронных термовесах [15]

| Температура пиролиза, °C | Длительность нагревания, часы | Количество летучих, % | Константа скорости, %/мин |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 228,8 | 51,0 | 27,5 | 0,011 |
| 239,4 | 27,8 | 37,8 | 0,032 |
| 247,1 | 20,0 | 60,4 | 0,072 |

260,5—275,5° приведены на рис. 28 и 29 соответственно. Аналогичные зависимости, полученные при более низких температурах 228,8—247,1°, показаны на рис. 30 и 31. Хотя во всех опытах использовались одни и те же полимеры, начальные скорости деструкции при температурах 228,8—247,1° намного выше (рис. 30 и 31), чем при 260,5—275,5° (рис. 28, 29). Это, возможно, объясняется тем, что при более высоких температурах (рис. 28 и 29) более слабые связи либо цепи с низким молекулярным весом могли быстро разрушиться в начале процесса еще до того, как были сняты показания приборов. Это подтверждается отсутствием регистрации скорости вплоть до значений потери веса, равных ~5—9%. При более низких температурах пиролиз проводился в электронных термовесах с автоматической записью и начальные скорости регистрировались почти от нулевой точки шкалы времени. При потере веса, составляющей ~10—20% (рис. 29 и 31), кривые скорости в обоих случаях

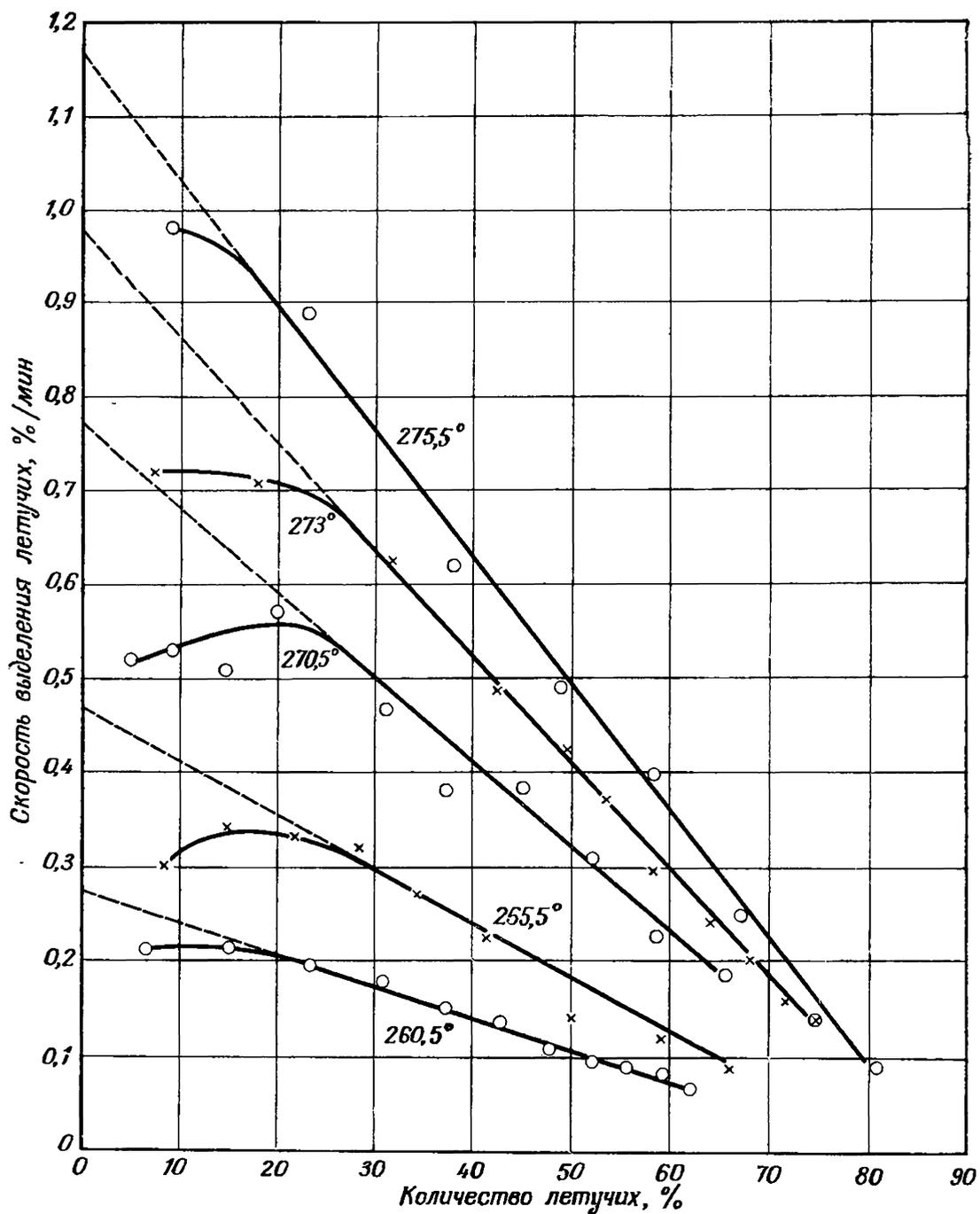


Р и с. 28. Суммарное количество летучих при пиролизе поли- α -метилстирола на термовесах с вольфрамовой пружиной [30].

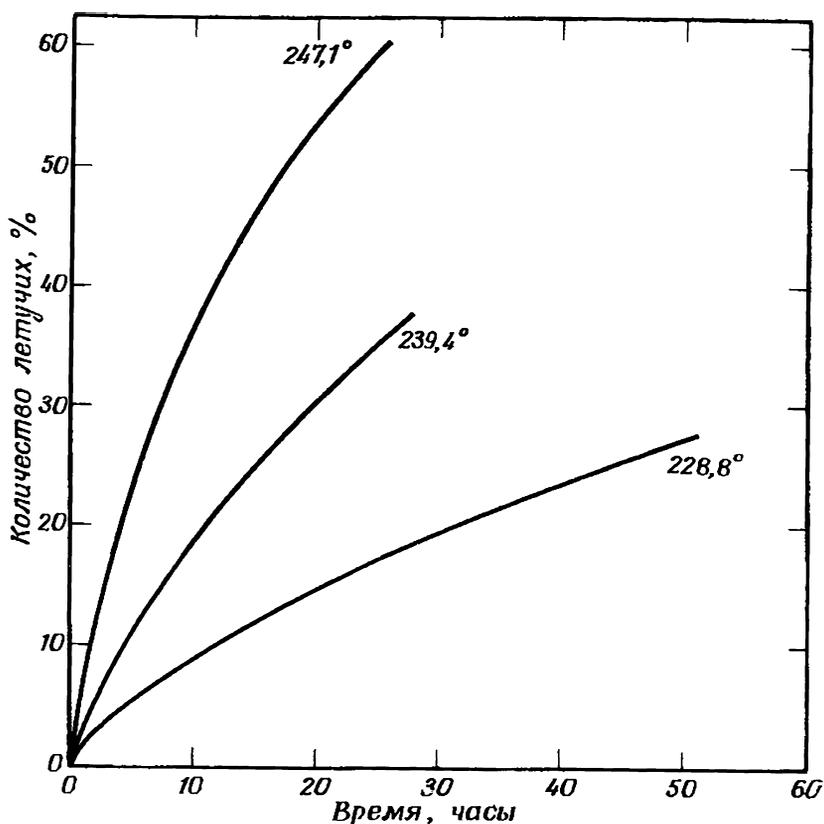
становятся линейными с наклоном в сторону 100%-ной конверсии, что характерно для реакции первого порядка. Значения начальных скоростей были получены путем экстраполяции линейных участков кривых на рис. 29 и 31 до оси ординат. Отрезки, отсекаемые на оси ординат, можно использовать в качестве констант скоростей для расчета энергии активации. Энергия активации, рассчитанная таким путем, имела одно и то же значение для обеих серий опытов и равнялась 55 ккал/моль.

При сравнении результатов Еллинека с данными, полученными в Национальном бюро стандартов (см. рис. 22), мы обнаружили несколько случаев поразительного различия. Так, сравнивая табл. 26 (Еллинек) с табл. 27 и 28 (Мадорский), мы нашли, что значения скоростей, приведенные в двух последних таблицах, возрастают в среднем в 2,6 раза с увеличением температуры на каждые 10° , тогда как обычно для большинства полимеров скорость в этом случае увеличивается вдвое.

Результаты, приведенные в табл. 26, показывают, что соответствующее увеличение скорости колеблется от величины, значи-



Р и с. 29. Скорость выделения летучих при пиролизе поли- α -метилстирола на термовесах с вольфрамовой пружиной [15, 30].

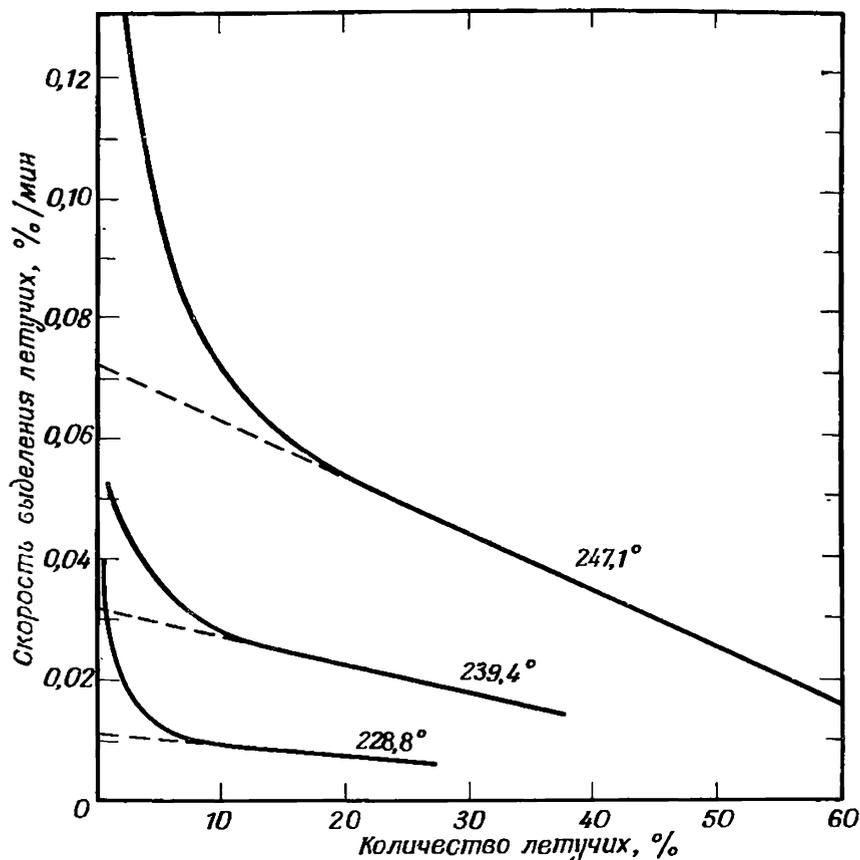


Р и с. 30. Суммарное количество летучих при пиролизе поли- α -метилстирола при низких температурах на электронных термовесах [15].

тельно меньшей, чем 2,5 раза, до значительно большей. Сравнивая действительные скорости при сопоставимых температурах, мы обнаружили, например, следующее: в табл. 27 указано, что при 275,5° скорость деструкции равна 1,165%/мин; согласно табл. 26, при 281° она составляет только 0,083%/мин. Таким образом, эти два значения отличаются друг от друга в 14 раз.

В соответствии с рис. 27 кривые скорости линейны на начальных стадиях вплоть до потери веса, равной ~15% при самой низкой температуре, и до потери веса, равной 80% при самой высокой температуре, что служит признаком реакции нулевого порядка. Мадорский [10, 30], так же как Браун и Уолл [29], нашел, что термическая деструкция поли- α -метилстирола определенно является реакцией первого порядка.

Наличие реакции первого порядка можно объяснить, исходя из механизма случайных разрывов, приводящих к образованию свободных радикалов. За этим следует быстрый цепной распад с концов цепей, имеющих свободные радикалы, с образованием



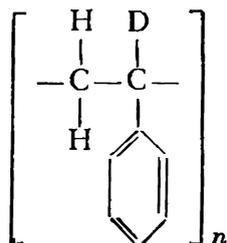
Р и с. 31. Скорость выделения летучих при пиролизе поли- α -метилстирола при низких температурах на электронных термовесах [15].

мономеров. Скорость случайных разрывов меньше, чем скорость цепного распада; она имеет первый порядок и определяет скорость процесса в целом.

ПОЛИ- α -ДЕЙТЕРОСТИРОЛ И ПОЛИ- β -ДЕЙТЕРОСТИРОЛ

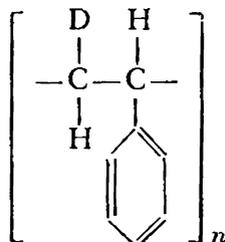
α -Водородный атом в полистироле более реакционноспособен, чем другие атомы водорода основной цепи, и легче перемещается при внутри- и межмолекулярных реакциях, протекающих у места расщепления цепи. Если атом водорода замещен на метильную группу, как, например, в поли- α -метилстироле, то перенос водорода фактически исключается и разрыв цепи приводит к образованию осколков со свободными радикалами на концах. Они в свою очередь подвергаются цепному распаду, в результате которого возникают мономеры. Кроме того, четвертичный атом углерода в поли- α -метилстироле ослабляет смежные углерод-углеродные связи. В результате этот полимер подвергается термическому разложению при более низкой температуре, чем полистирол.

Известно, что дейтерий обладает изотопным эффектом, и поэтому, когда дейтерий замещает α -водородный атом в полистироле, он дол-



жен воздействовать на термические свойства полимера.

С другой стороны, β -водородный атом в полистироле менее реакционноспособен, чем α -водородный атом, и замещение его на дейтерий, как, например, в поли- β -дейтеростироле должно

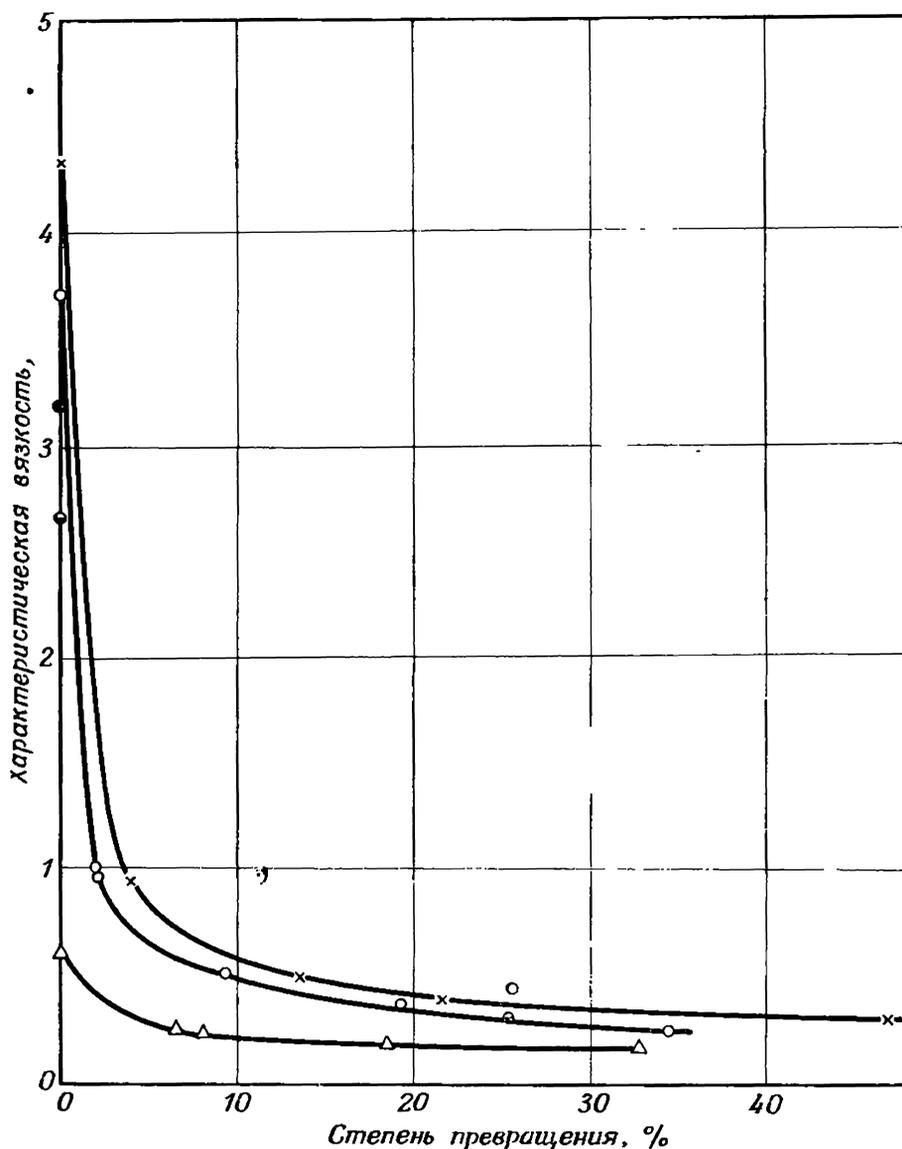


оказывать менее сильное влияние на термические свойства полимера.

Уолл и др. [31] исследовали изменение характеристической вязкости поли- α - и поли- β -дейтеростирола при пиролизе в вакууме в зависимости от степени конверсии. Оба полимера получали нагреванием мономеров в запаянных трубках при 70° без катализаторов. Поли- α -дейтеростирол и обычный полистирол, также полученный термической полимеризацией при 70° без катализаторов, были расфракционированы. Две высшие фракции обоих полимеров были использованы для исследования изменения характеристической вязкости при пиролизе. Поли- β -дейтеростирол не фракционировали. В этом исследовании применялась аппаратура, показанная на рис. 3.

Результаты пиролиза приведены на рис. 32. Кривые на этом рисунке очень напоминают кривые, полученные для полистирола с молекулярным весом 230 000 и 2 000 000 (рис. 12). Вначале вязкость резко падает, после чего происходит некоторая ее стабилизация и затем постепенное уменьшение.

Мадорский и Штраус [10, 12, 30] исследовали термическую стабильность, природу и относительные количества продуктов деструкции, а также скорости термической деструкции поли- α - и поли- β -дейтеростирола. Эти полимеры были получены по описанной выше методике и имели высокий молекулярный вес. Указанные авторы использовали аппаратуру, показанную на рис. 3.



Р и с. 32. Изменение характеристической вязкости полистиролов в процессе пиролиза [31].

× поли- α -дейтеростирол, $[\eta]_0 = 4,37$; ● поли- α -дейтеростирол, $[\eta]_0 = 3,18$; ○ полистирол, $[\eta]_0 = 3,71$; ◐ полистирол, $[\eta]_0 = 2,73$; △ полидейтеростирол, $[\eta]_0 = 0,61$.

Распределение фракций, полученных в результате пиролиза этих двух полимеров, приведено в табл. 29. Выход мономерной фракции V_{25} в случае поли- α -дейтеростирола составлял в среднем 70,2% от общего количества летучих; т. е. по выходу мономерной фракции поли- α -дейтеростирол занимает промежуточное положение между полистиролом и поли- β -метилстиролом (выход V_{25} 42,5 и 100% соответственно). У поли- β -дейтеростирола средний выход мономерной фракции составил 41% — почти столько же, сколько у полистирола.

ТАБЛИЦА 29

Пиролиз поли- α -дейтеростирола и поли- β -дейтеростирола
в вакууме ^a [10, 12]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание фракций, % от общего количества летучих | |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|--|-----------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ |
| Поли- α -дейтеростирол | | | | |
| 1 | 334 | 4,2 | — | — |
| 2 | 351 | 25,0 | 29,7 | 70,3 |
| 3 | 355 | 28,2 | 31,6 | 68,4 |
| 4 | 365 | 57,8 | 32,7 | 67,3 |
| 5 | 367 | 59,1 | 25,9 | 74,1 |
| 6 | 377 | 87,0 | 30,6 | 69,4 |
| 7 | 380 | 91,8 | 30,8 | 69,2 |
| 8 | 387 | 98,3 | 27,5 | 72,5 |
| | | | Среднее 29,8 | 70,2 |
| Поли- β -дейтеростирол | | | | |
| 1 | 345 | 1,2 | — | — |
| 2 | 360 | 13,4 | 60,0 | 40,0 |
| 3 | 375 | 71,1 | 57,4 | 42,6 |
| 4 | 384 | 93,4 | 59,7 | 40,3 |
| | | | Среднее 59,0 | 41,0 |

^a Длительность каждого опыта 30 мин.

В табл. 30 приведены данные масс-спектрометрического анализа фракции V₂₅, полученной при пиролизе полимеров дейтеростирола. Как видно из этой таблицы, распределение компонентов во фракции V₂₅ очень похоже на их распределение в соответствующей фракции полистирола.

Средние молекулярные веса фракций V_{пир}, полученных при пиролизе поли- α - и поли- β -дейтеростирола, равны 271 и 318 соответственно. Они были определены методом микрокриоскопии.

Скорости и энергии активации деструкции полидейтеростиролов исследовались [10, 30] с помощью электронных термовесов и термовесов с вольфрамовой пружиной, описанных в гл. II (рис. 8). Условия опытов по изучению скорости реакций этих двух полимеров приведены в табл. 31. Энергия активации (значения констант ско-

ТАБЛИЦА 30

Анализ летучих продуктов пиролиза поли- α -дейтеростирола
и поли- β -дейтеростирола [10, 17]

| Компоненты | Содержание в летучих продуктах, вес. % |
|---|--|
| Поли- α -дейтеростирол (среднее из опытов 2, 5, 7) | |
| Стирол | 1,5 |
| α -Дейтеростирол | 68,4 |
| α -Метилстирол | 0,6 |
| $V_{\text{пир}}$ | 29,5 |
| | 100,0 |
| Поли- β -дейтеростирол (среднее из опытов 3 и 4) | |
| Толуол | 1,2 |
| β -Дейтеростирол | 39,7 |
| β -Дейтеротолуол | 0,1 |
| $V_{\text{пир}}$ | 59,0 |
| | 100,0 |

ТАБЛИЦА 31

Скорости термической деструкции поли- α -дейтеростирола
и поли- β -дейтеростирола [10, 30]

| Температура пиролиза, $^{\circ}\text{C}$ | Длительность опыта, мин | Количество летучих, % | Константы скорости, %/мин |
|--|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Поли- α -дейтеростирол | | | |
| 321 | 440 | 55,6 | 0,083 |
| 326 | 460 | 81,9 | 0,118 |
| 331 | 360 | 83,4 | 0,174 |
| 336 | 240 | 82,3 | 0,268 |
| 341 | 200 | 92,3 | 0,370 |
| Поли- β -дейтеростирол | | | |
| 326 | 450 | | 0,065 |
| 331 | 440 | | 0,095 |
| 336 | 420 | | 0,135 |
| 346 | 300 | | 0,320 |

рости даны в этой же таблице) составляла для поли- α -дейтерости-рола и поли- β -дейтерости-рола 55 и 56 ккал/моль соответственно.

Таким образом, с точки зрения выхода мономера замещение α -водородного атома на дейтерий оказывает существенное влияние, тогда как аналогичное замещение β -водородного атома никак не сказывается. В остальном термические свойства этих двух дейтерированных полистиролов очень сильно похожи на свойства обычного полистирола.

ПОЛИ-*m*-МЕТИЛСТИРОЛ

Как было найдено, замещение атома водорода в бензольном кольце полистирола оказывает меньшее влияние на термические свойства полимера, чем замещение α -водородного атома в основной цепи полимера. Исследование [12, 30] термических свойств поли-*m*-метилстирола проводилось на чистых образцах полимера с молекулярным весом 450 000 (метод светорассеяния). Полимер получали термической полимеризацией при 70° без катализатора. Исследование пиролиза проводили в аппаратуре, показанной на рис. 3 (гл. II), а изучение скоростей деструкции — на пружинных термовесах (рис. 8, I и 8, II).

Результаты пиролиза в вакууме приведены в табл. 32, а результаты масс-спектрометрического анализа фракции V_{25} — в табл. 33.

ТАБЛИЦА 32

Пиролиз поли-*m*-метилстирола в вакууме [12]

| № опыта ^а | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание фракций, % от общего количества летучих | |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|--|----------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} |
| 1 | 309 | 1,7 | — | — |
| 2 | 329 | 12,4 | 48,4 | 51,6 |
| 3 | 356 | 43,9 | 49,6 | 50,4 |
| 4 | 369 | 75,4 | 49,7 | 50,3 |
| 5 | 387 | 86,3 | 47,5 | 52,5 |
| 6 | 391 | 98,6 | 48,0 | 52,0 |
| 7 | 399 | 99,6 | 46,6 | 53,4 |
| | | | Среднее 48,3 | 51,7 |

^а Длительность каждого опыта 30 мин.

Между этими результатами и данными, полученными для полистирола и поли- β -дейтерости-рола, имеется большое сходство. Уста-

ТАБЛИЦА 33
Анализ летучих продуктов пиролиза
поли-*m*-метилстирола [12]

| Компоненты | Содержание ^а в летучих продуктах, вес. % |
|-----------------------|---|
| Ксилол | 7,3 |
| <i>m</i> -Метилстирол | 44,4 |
| V _{пир} | 48,3 |
| Итого | 100,0 |

^а Среднее из опытов 2, 3, 5, 7.

новлено, что молекулярный вес фракции V_{пир}, определенный микрокриоскопическим методом, равен 355.

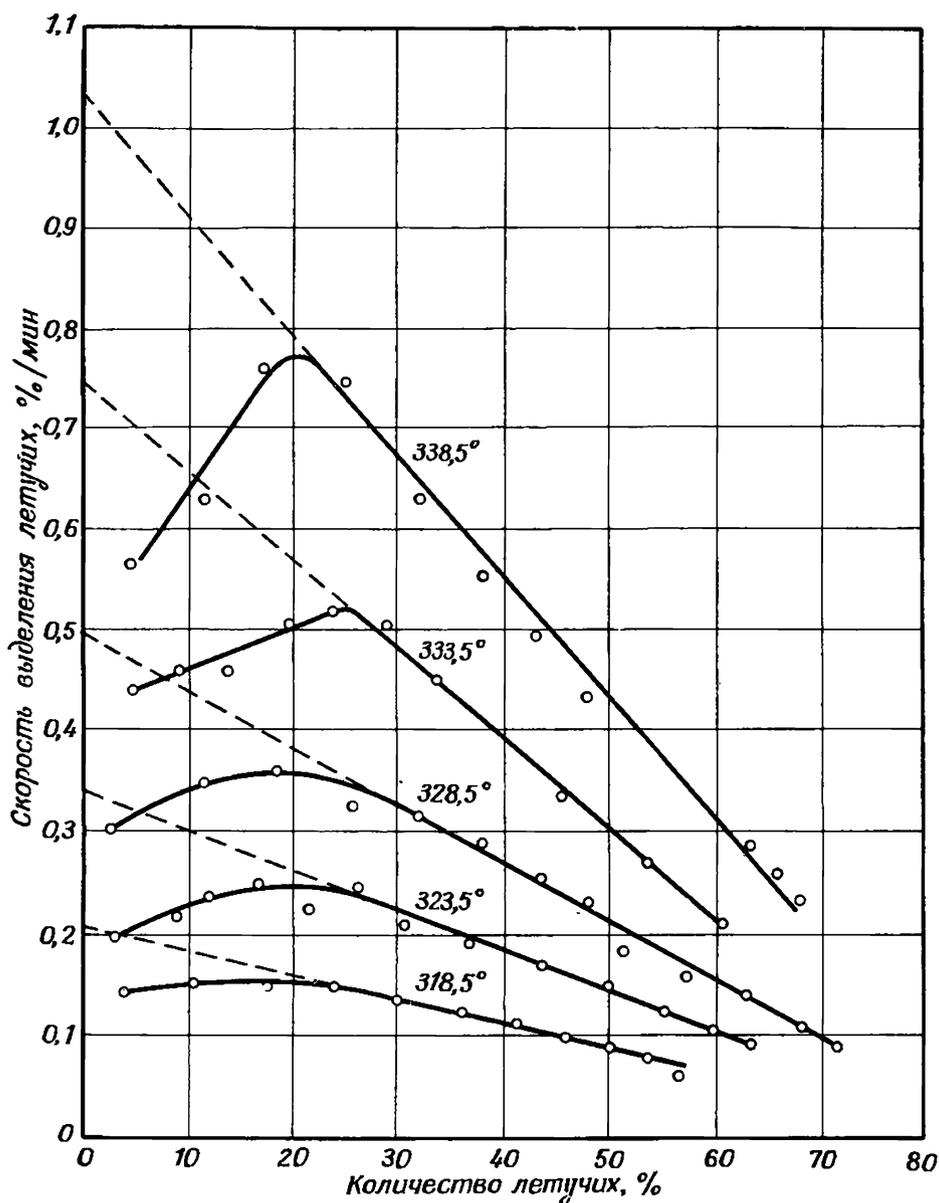
Результаты опытов по определению скорости деструкции показаны в табл. 34. На рис. 33 приведены значения скоростей в процен-

ТАБЛИЦА 34
Скорости термической деструкции
поли-*m*-метилстирола [15, 30]

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Константа скорости ^а , %/мин |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---|
| 318,5 | 490 | 57,4 | 0,213 |
| 323,5 | 380 | 65,1 | 0,343 |
| 328,5 | 340 | 73,2 | 0,500 |
| 333,5 | 180 | 66,0 | 0,750 |
| 338,5 | 140 | 69,4 | 1,025 |

^а Начальные скорости.

тах от веса образца в минуту в зависимости от количества летучих. На кривых скорости имеется максимум, соответствующий образованию ~23% летучих. После максимума графики линейны и наклонены в сторону 100%-ной конверсии; следовательно, реакция имеет первый порядок. Энергия активации, рассчитанная с помощью констант скоростей, приведенных в табл. 34, равна 56 ккал/моль.



Р и с. 33. Скорость выделения летучих при пиролизе поли-*m*-метилстирола на пружинных термовесах [30].

Некоторые термические свойства полимеров, рассмотренных в настоящей главе, приведены в табл. 35. Целесообразно сравнивать скорости реакций, соответствующие температуре 350° , так как эта температура находится приблизительно в середине интервала $250\text{--}450^{\circ}$, в котором обычно разлагаются органические полимеры [10]. Для определения скоростей реакций при указанной температуре кривую Аррениуса экстраполируют до 350° и находят соответствующее значение логарифма константы скорости. Величину логарифма константы скорости при 350° можно также рассчи-

ТАБЛИЦА 35

Сводные данные по термической деструкции полимеров стирола

| Полимер | Выход мономера, % | Скорость деструкции при 350°, %/мин | Энергия активации, ккал/моль | | |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------------------|------|----|
| | М ^а | М | У | Е | М |
| Полистирол | 40,6 | 0,24 | — | 44,7 | 55 |
| Поли- α -метилстирол | 100 | 230,00 | 65 | 44,8 | 55 |
| Поли- α -дейтеростирол | 68,4 | 0,27 | — | — | 55 |
| Поли- β -дейтеростирол | 39,7 | 0,14 | — | — | 56 |
| Поли- m -метилстирол | 44,4 | 0,90 | — | — | 56 |

^а Буквами обозначены фамилии авторов:
М—Мадорский, Е—Еллинек, У—Уолл.

тать с помощью следующего уравнения [10]:

$$\log K_{350} = - \left[\frac{E (1/T_{350} - 1/T_t)}{2,303R} + \log K_t \right],$$

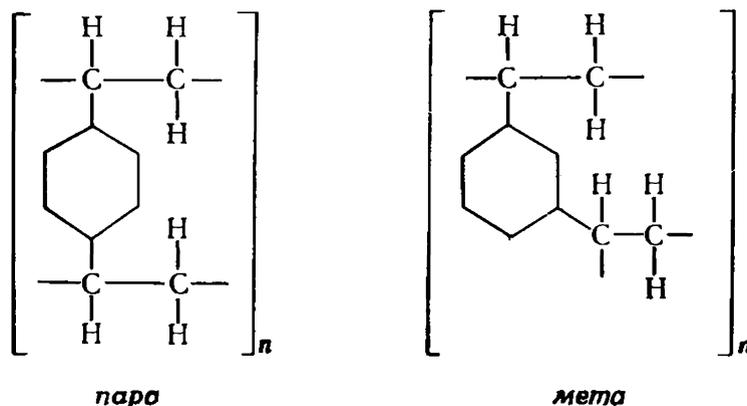
где K_{350} — константа скорости при 350°; K_t — константа скорости при любой данной температуре; E — энергия активации термической деструкции полимера (в калориях); $1/T_{350}$ — обратная величина абсолютной температуры для 350°; $1/T_t$ — обратная величина абсолютной температуры для $t^\circ\text{C}$; R — газовая постоянная (в калориях).

Значения скорости реакций некоторых полимеров при 350° даны в табл. 35.

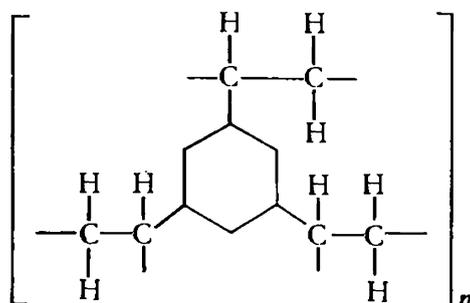
СШИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Вследствие того что дивинилбензол (ДВБ) и тривинилбензол (ТВБ) являются многофункциональными мономерами, они полимеризуются с образованием сильно сшитых полимеров.

Полидивинилбензол



Политривинилбензол



Аналогично этому сшитые полимеры получают при сополимеризации стирола с ДВБ или ТВБ.

Замещение атома водорода в полистироле на дейтерий или метильную группу изменяет механизм деструкции, но основной характер деструкции, как, например, сочетание случайных расщеплений цепи с процессом, обратным полимеризации, остается тем же самым. Высокая степень сшитости полистирола, однако, препятствует процессу деполимеризации и приводит к карбонизации остатка.

Уинслоу и Матреек [32] исследовали термические свойства сильно сшитых полимеров в азоте при атмосферном давлении и температурах вплоть до 550° . Их интересовали в первую очередь относительная термическая стабильность гомополимеров и сополимеров и природа остатков после деструкции, поэтому характер летучих продуктов ими не исследовался.

Систематическое изучение этой проблемы [16, 23, 33] с точки зрения термической стабильности, количества продуктов деструкции, скоростей и энергии активации реакций, протекающих в процессе деструкции, проводилось в вакууме при температурах до 1200° . Исходные полимеры получали термической полимеризацией без инициаторов, нагревая мономеры в запаянных трубках в атмосфере азота.

В табл. 36 приведены результаты пиролиза в вакууме полидивинилбензола, политривинилбензола и их сополимеров со стиролом. На рис. 34 показаны графики зависимости потери веса от температуры пиролиза.

Длительность пиролиза при различных температурах составляла 30 мин. Относительная термическая стабильность этих полимеров сравнивалась с термостабильностью полистирола. Все эти кривые, за исключением кривой, полученной для политривинилбензола, сходны по форме. Удобным методом сравнения термической стабильности полимеров и сополимеров является сопоставление температур, при которых образец теряет половину своего веса за 30 мин. Эту температуру можно обозначить как T_h (температура полураспада полимера).

ТАБЛИЦА 36

Пиролиз полидивинилбензола, политривинилбензола и их сополимеров со стиролом ^a [16, 33]

| Материал | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание фракций, % от общего количества летучих | | |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|--|-----------------|-------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₁₉₀ |
| Сополимер с 2% ДВБ | 346 | 16,0 | 42,1 | 57,9 | Следы |
| | 355 | 32,2 | 42,7 | 57,3 | » |
| | 373 | 70,6 | 47,2 | 52,8 | » |
| | 390 | 98,3 | 48,1 | 51,9 | » |
| Сополимер с 25% ДВБ | 361 | 20,7 | 43,0 | 57,0 | Следы |
| | 375 | 54,2 | 49,7 | 50,3 | » |
| | 386 | 73,9 | 49,1 | 50,9 | » |
| | 400 | 94,5 | 52,1 | 47,9 | » |
| Сополимер с 48% ДВБ | 370 | 18,6 | 80,5 | 19,5 | Следы |
| | 390 | 31,1 | 87,4 | 12,6 | » |
| | 401 | 64,8 | 94,9 | 5,1 | » |
| | 420 | 87,5 | 96,0 | 4,0 | » |
| | 443 | 90,7 | 95,0 | 5,0 | » |
| Сополимер с 56% ДВБ | 370 | 14,4 | 64,0 | 36,0 | Следы |
| | 387 | 28,4 | 77,4 | 22,6 | » |
| | 400 | 50,1 | 82,9 | 17,1 | » |
| | 425 | 87,3 | 93,2 | 6,8 | » |
| | 450 | 91,6 | 91,8 | 8,2 | » |
| Сополимер с 25% ТВБ | 372 | 17,3 | 69,0 | 31,0 | Следы |
| | 388 | 41,1 | 63,6 | 36,4 | » |
| | 400 | 65,6 | 77,8 | 22,2 | » |
| | 420 | 81,4 | 79,9 | 20,1 | » |
| | 450 | 82,0 | 83,7 | 16,3 | » |
| Полидивинилбензол | 385 | 24,0 | 54,4 | 45,6 | Следы |
| | 400 | 53,8 | 67,1 | 32,9 | » |
| | 420 | 79,8 | 71,1 | 28,9 | » |
| | 450 | 84,7 | 81,0 | 19,0 | » |
| Политривинилбензол | 430 | 26,0 | 57,0 | 43,0 | Следы |
| | 470 | 53,0 | 75,0 | 24,0 | 1 |
| | 500 | 55,0 | 82,0 | 13,0 | 5 |

^a Длительность каждого опыта 30 мин.

Этот метод сравнения термической стабильности применим к полимерам, которые могут более или менее полно улетучиваться в рассматриваемом интервале температур. Сополимеры, содержащие 48% ДВБ, 55,8% ДВБ или 25% ТВБ, а также гомополимер дивинилбензола имеют тенденцию к стабилизации вследствие карбонизации в интервале, соответствующем образованию 80—90% летучих. Политривинилбензол является первоклассным полимером, так как он карбонизируется почти полностью приблизительно при 55%-ной потере веса.

Пиролиз этих гомополимеров и сополимеров проводили в вакууме, и летучие продукты, как это видно из табл. 36, были разделены на фракции $V_{\text{пир}}$, V_{25} и V_{-190} . В табл. 37 приведены результаты масс-спектрометрического анализа фракции V_{25} . Количество мономерного стирола C_8H_8 в ней уменьшается с 52% для сополимера, содержащего 2% ДВБ, до 35—40% для сополимера, содержащего 25% ДВБ. Мономерный стирол полностью отсутствует во фракции V_{25} , полученной из сополимеров, содержащих 48 и 56% ДВБ, и появляется в незначительных количествах при пиролизе сополимера, содержащего 25% ТВБ. Масс-спектр фракции V_{25} полимера ДВБ был слишком сложным и его невозможно было надлежащим образом интерпретировать. Однако он свидетельствует о наличии в указанной фракции толуола, бензола, стирола и ксилола.

В табл. 38 приведены данные анализа фракций V_{25} и V_{-190} , полученных в результате пиролиза политривинилбензола при 470 и 500° (см. табл. 36). Результаты опытов по пиролизу политривинилбензола при более высоких температурах показаны в табл. 39 [23]. Данные масс-спектрометрического анализа фракций V_{25} и V_{-190} , выделенных в указанных опытах, показывают (табл. 40), что только при 500° среди летучих продуктов появляются следы стирола; H_2 , CH_4 , C_2H_2 и C_2H_4 наблюдаются при 500, 800 и 1200°.

Можно представить себе следующий механизм термической деструкции сополимеров стирола с ДВБ и ТВБ. Как уже отмечалось в настоящей главе, существуют два механизма распада цепи полистирола. Один связан с переносом водорода и не сопровождается цепным распадом образовавшихся макромолекул; другой не связан с переносом водорода, и поэтому на концах цепей, образовавшихся в результате разрыва, имеются свободные радикалы. Наличие этих радикалов обуславливает последующий цепной распад с образованием мономера и димера. Осколки, содержащиеся во фракции $V_{\text{пир}}$, образуются в результате расщепления цепи по первому механизму. При добавлении небольшого количества сшивающего агента, например 2% ДВБ, цепной распад, приводящий к образованию димера и тримера, в какой-то степени блокируется поперечными связями. Вследствие этого большое количество элементарных звеньев цепи расходуется на образование мономера.

ТАБЛИЦА 37

Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов пиролиза сополимеров стирола с дивинилбензолом и тривинилбензолом [33]

| Сополимер | 2% ДВБ | | 25% ДВБ | | 48% ДВБ | | | 56% ДВБ | | 25% ТВБ | |
|--------------------------------------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | 346 | 390 | 386 | 400 | 370 | 390 | 443 | 400 | 450 | 400 | 420 |
| Компоненты ^а | | | | | | | | | | | |
| C ₃ H ₆ | — | — | 0,8 | — | — | — | — | — | — | 0,8 | 0,4 |
| C ₄ H ₆ | — | — | 0,6 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| C ₅ H ₁₀ | — | — | — | — | — | — | — | 0,7 | 0,6 | — | — |
| C ₅ H ₁₂ | — | — | — | — | — | — | — | 3,0 | 2,7 | — | — |
| C ₆ H ₆ | — | 0,4 | 1,5 | 0,5 | — | — | — | — | — | 0,4 | 0,4 |
| C ₆ H ₁₄ | — | — | 0,8 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| C ₇ H ₈ | 0,6 | 1,4 | 2,8 | 2,7 | — | — | — | — | — | 2,7 | 3,0 |
| C ₈ H ₈ | 51,7 | 49,8 | 39,9 | 34,8 | — | — | — | — | — | 16,2 | 14,4 |
| C ₈ H ₁₀ | 2,0 | — | 0,9 | 1,4 | — | 0,5 | 0,6 | 1,0 | 1,2 | 1,3 | 1,4 |
| C ₉ H ₁₀ | 0,7 | — | 1,7 | 1,0 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,9 | — | 0,4 | — |
| C ₉ H ₁₂ | 2,1 | — | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,6 | 0,9 | 0,9 | — | — |
| C ₁₀ H ₁₂ | — | — | — | 4,8 | 9,2 | 7,6 | 2,0 | 6,7 | 0,5 | — | — |
| C ₁₀ H ₁₄ | 0,8 | — | 1,0 | 1,1 | 8,9 | 2,9 | 0,6 | 1,7 | 0,5 | — | — |
| Остальные ^б | 0 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 2,2 | 1,8 | 0,4 | 0,5 |
| Суммарное количество V ₂₅ | 57,9 | 51,9 | 50,9 | 47,9 | 19,5 | 12,6 | 5,0 | 17,1 | 8,2 | 22,2 | 20,1 |
| V _{пир} | 42,1 | 48,1 | 49,1 | 52,1 | 80,5 | 87,4 | 95,0 | 82,9 | 91,8 | 77,8 | 79,9 |
| Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Содержание компонентов дано в вес. % от общего количества летучих продуктов.

^б В этой таблице компоненты, количество которых равно 0,3% или менее, отдельно не приводят ся.

ТАБЛИЦА 38

Данные масс-спектрометрического анализа фракций V_{25} и V_{-190} , полученных при пиролизе политривинилбензола [16]

| Компоненты | Содержание компонентов в соответствующей фракции, мол.% | |
|--------------------------------|---|-------|
| | 470° | 500° |
| Фракция V_{25} | | |
| $C_{11}H_{16}$ | — | 1,9 |
| $C_{10}H_{14}$ | 0,2 | 6,4 |
| C_9H_{12} | 0,5 | 9,1 |
| C_9H_{10} | — | 3,0 |
| C_8H_{10} | 0,8 | 5,0 |
| C_8H_8 | — | 0,4 |
| C_7H_8 | 0,5 | 1,1 |
| C_6H_6 | 0,2 | 0,3 |
| C_6H_{10} | — | 0,4 |
| C_5H_{10} | 1,2 | 0,6 |
| C_5H_8 | 0,3 | — |
| C_4H_{10} | 1,8 | — |
| C_4H_8 | 8,8 | 6,7 |
| C_4H_6 | 0,3 | — |
| C_3H_8 | 13,0 | 7,9 |
| C_3H_6 | 18,0 | 9,9 |
| C_3H_4 | 4,1 | 1,1 |
| C_2H_6 | 34,5 | 21,1 |
| C_2H_4 | 15,5 | 25,1 |
| CH_4 | 0,3 | — |
| Итого | 100,0 | 100,0 |
| Фракция V_{-190} | | |
| C_3H_6 и высшие углеводороды | 1,0 | 1,7 |
| C_2H_6 | — | 2,0 |
| C_2H_4 | — | 3,4 |
| CH_4 | 65,7 | 55,1 |
| H_2 | 33,3 | 37,8 |
| Итого | 100,0 | 100,0 |

ТАБЛИЦА 39

Пиролиз политривинилбензола при высоких температурах [23]

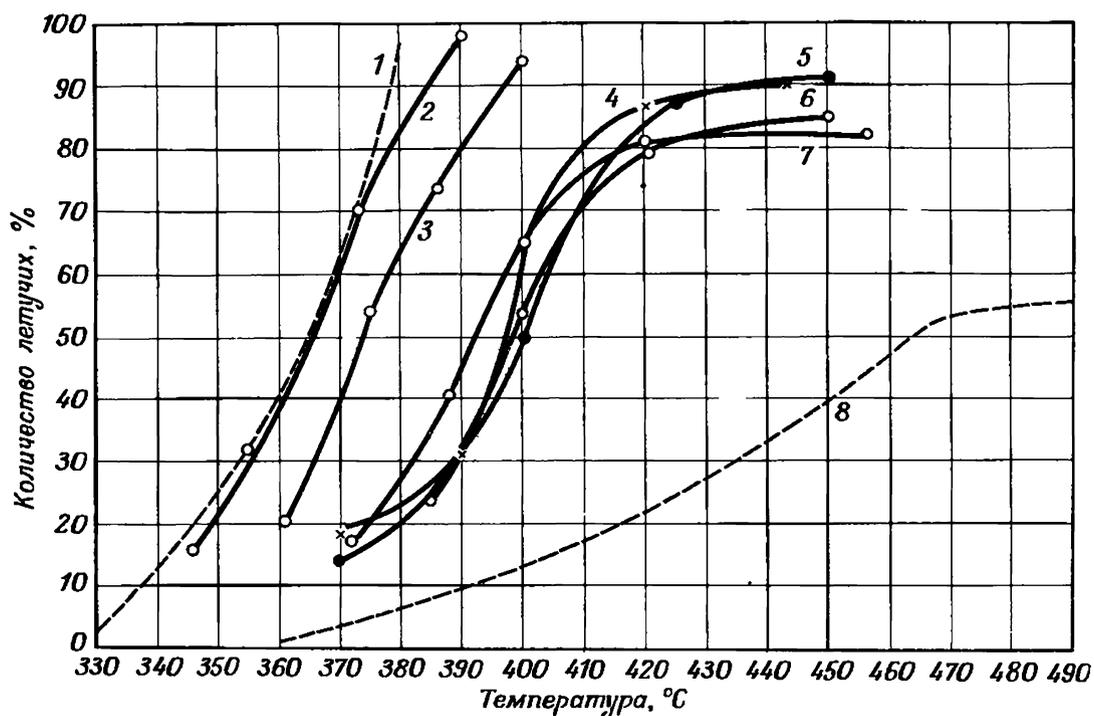
| Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание фракций, % от общего количества летучих | | |
|--------------------------------|-----------------------------|---|-----------------|-------------------|
| | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₁₉₀ |
| 500 | 55 | 82 | 13 | 5 |
| 800 | 68 | 84 | 5 | 11 |
| 1200 | 62 | 83 | 7 | 10 |

ТАБЛИЦА 40

Анализ летучих продуктов пиролиза политривинилбензола
в вакууме при высоких температурах [23]

| Компоненты ^а | Температура пиролиза, °С | | |
|---------------------------------|--------------------------|-------|-------|
| | 500 | 800 | 1200 |
| H ₂ | 0,3 | 2,5 | 6,8 |
| CH ₄ | 3,7 | 6,1 | 4,1 |
| C ₂ H ₂ | — | — | 1,0 |
| C ₂ H ₄ | 1,9 | 1,2 | 2,9 |
| C ₂ H ₆ | 1,8 | 0,9 | 0,4 |
| C ₃ H ₄ | 0,1 | — | — |
| C ₃ H ₆ | 1,2 | 1,8 | 0,3 |
| C ₃ H ₈ | 0,8 | 0,3 | 0,1 |
| C ₄ H ₈ | 0,8 | 0,2 | 0,1 |
| C ₅ H ₁₀ | 0,1 | — | — |
| C ₆ H ₆ | — | 0,1 | 0,7 |
| C ₇ H ₈ | 0,2 | 0,4 | 0,4 |
| C ₈ H ₈ | 0,1 | — | — |
| C ₈ H ₁₀ | 1,2 | 0,8 | 0,2 |
| C ₉ H ₁₀ | 0,8 | 0,2 | — |
| C ₉ H ₁₂ | 2,2 | 0,9 | — |
| C ₁₀ H ₁₄ | 2,1 | 0,5 | — |
| C ₁₁ H ₁₆ | 0,7 | 0,1 | — |
| V _{пир} | 82,0 | 84,0 | 83,0 |
| Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Содержание компонентов дано в процентах от количества летучих.



Р и с. 34. Относительная термическая стабильность полимеров дивинилбензола, тривинилбензола и их сополимеров со стиролом [16, 23, 33].

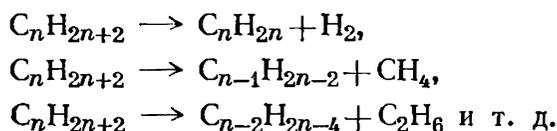
1 — полистирол; 2 — сополимер с 2% ДВБ; 3 — сополимер с 25% ДВБ; 4 — сополимер с 48% ДВБ; 5 — сополимер с 55,8% ДВБ; 6 — полидивинилбензол; 7 — сополимер с 25% ТВБ; 8 — политривинилбензол.

Однако с увеличением числа поперечных связей в результате добавления больших количеств ДВБ или ТВБ блокируется также и образование мономерных звеньев. Так, выход мономера снижается, если сополимер содержит 25% ДВБ; еще большее снижение выхода мономера наблюдается при пиролизе сополимера с 25% ТВБ. Если количество сшивающего агента увеличивается еще больше (сополимеры, содержащие 48% и более ДВБ), в летучих продуктах мономера вообще нет.

При исследовании деструкции сополимеров, содержащих 25% и менее ДВБ, не было обнаружено никаких признаков карбонизации остатка. Однако кривые выделения летучих, полученные для сополимеров с большим количеством ДВБ или 25% ТВБ и для полидивинилбензола (рис. 34), становятся более пологими приблизительно при 80—90%-ной потере веса; в этом случае имеет место карбонизация остатка. Кривая выделения летучих при пиролизе политривинилбензола начинает становиться более полой при 53%-ной потере веса; здесь наблюдается значительная карбонизация остатка.

Преобладание небольших молекул — H_2 , CH_4 , C_2H_4 и т. д. — во фракциях V_{25} и V_{190} , наблюдаемое в случае пиролиза поли-

тривинилбензола при высоких температурах, может быть обусловлено главным образом первичными реакциями процесса деструкции. Однако возможно, что такие молекулы образуются при протекании вторичных реакций, т. е. в результате крекинга первичных продуктов в горячей зоне печи после их выделения из образца полимера. В этом отношении механизм высокотемпературного пиролиза полимеров имеет сходство с механизмом крекинга нефти, либо каталитического, либо термического, либо обоих вместе. Например, в процессе термического крекинга парафинов при температурах выше 700° теоретически возможны следующие реакции [34]:



В результате каталитического крекинга углеводородов, проводимого при температурах выше 300° , образуются H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и т. д. [35].

Вообще говоря, среди известных карбоцепных полимеров нет таких, которые были бы стабильны при температурах выше $300\text{--}400^\circ$. Поэтому их термическая стабильность при повышенных температурах может быть лучше охарактеризована тенденцией к образованию более или менее карбонизованного остатка. В качестве критерия термической стабильности этих полимеров может служить, например, количество такого остатка, количество неуглеродных элементов в остатке, или сочетание этих двух характеристик.

Данные элементарного анализа остатков после пиролиза политривинилбензола при повышенных температурах приведены в табл. 41. Определенный микрокриоскопическим методом средний

ТАБЛИЦА 41

Элементарный анализ остатка после пиролиза политривинилбензола при высоких температурах [23]

| Температура пиролиза, $^\circ C$ | Элементарный состав, % | |
|----------------------------------|------------------------|-----|
| | С | Н |
| Исходный политривинилбензол | 92,3 | 7,7 |
| 500 | 94,5 | 5,1 |
| 800 | 95,2 | 1,4 |
| 1200 | 98,5 | 0,1 |

молекулярный вес фракций $V_{\text{пир}}$, полученных в результате пиролиза политривинилбензола при 500 , 800 и 1200° , был равен соответственно 372 , 325 и 316 .

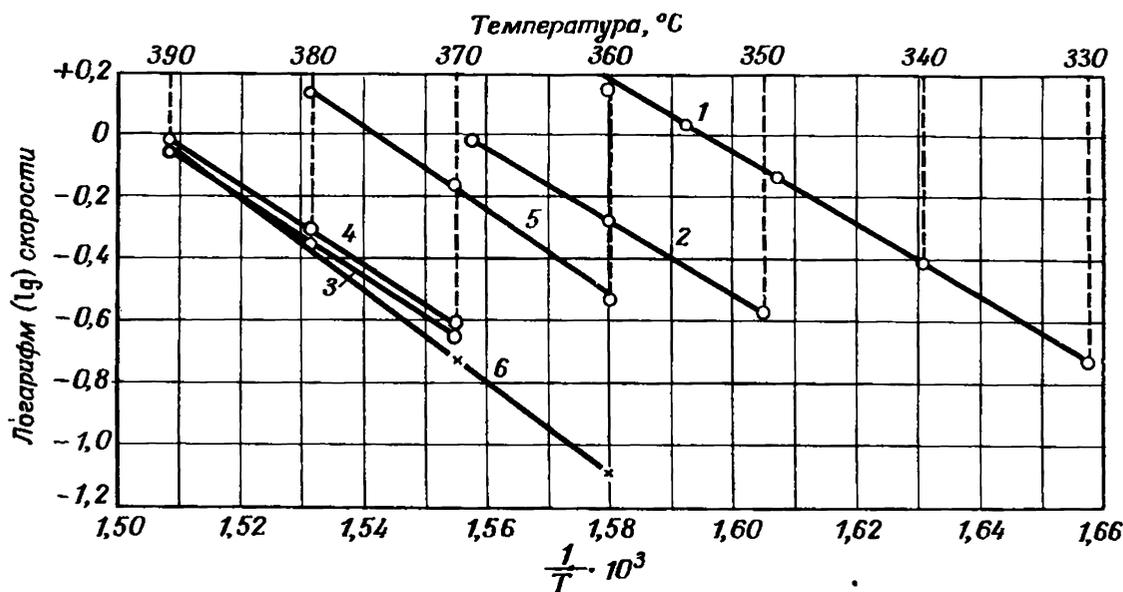
Изучение скоростей термической деструкции полимеров ДВБ и ТВБ, а также их сополимеров со стиролом [16, 33] проводилось на пружинных термовесах с вольфрамовой пружиной. Условия опытов и полученные результаты приведены в табл. 42. Графики

ТАБЛИЦА 42

Скорости термической деструкции полимеров дивинилбензола и тривинилбензола и их сополимеров со стиролом [33]

| Материал | Температура пиролиза, °C | Скорость деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Сополимер с 2% ДВБ | 330 | 0,19 | 53 |
| | 340 | 0,39 | |
| | 349 | 0,74 | |
| | 355 | 1,05 | |
| | 360 | 1,39 | |
| Сополимер с 25% ДВБ | 350 | 0,27 | 54 |
| | 360 | 0,52 | |
| | 369 | 1,00 | |
| Сополимер 48% ДВБ | 370 | 0,23 | 58 |
| | 380 | 0,45 | |
| | 390 | 0,88 | |
| Сополимер с 56% ДВБ | 370 | 0,24 | 58 |
| | 380 | 0,48 | |
| | 390 | 0,93 | |
| Сополимер с 25% ТВБ | 360 | 0,29 | 61 |
| | 370 | 0,70 | |
| | 380 | 1,32 | |
| Полидивинилбензол | 360 | 0,08 | 65 |
| | 370 | 0,19 | |
| | 380 | 0,44 | |
| | 390 | 0,86 | |
| Политривинилбензол | 394 | 0,03 | 73 |
| | 420 | 0,28 | |
| | 430 | 0,59 | |
| | 440 | 1,22 | |

Аррениуса для полидивинилбензола и сополимеров дивинилбензола и тривинилбензола со стиролом изображены на рис. 35. Величины энергии активации были приблизительно такими же, как и приведенные выше для других полимеров стирола, рассмотренных в настоящей главе. Однако энергия активации, найденная для политривинилбензола, оказалась равной 73 ккал/моль [16].



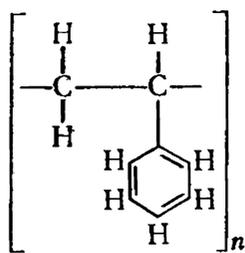
Р и с. 35. Графики Аррениуса для процесса термической деструкции полидивинилбензола и сополимеров дивинил- и тривинилбензола со стиролом [33].

Сополимеры: 1 — 2% ДВБ; 2 — 25% ДВБ; 3 — 48% ДВБ; 4 — 56% ДВБ; 5 — 25% ТВБ; 6 — полидивинилбензол.

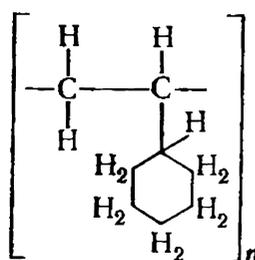
ГИДРИРОВАННЫЙ ПОЛИСТИРОЛ

Гидрированный полистирол, известный также как поливинилциклогексан, отличается по своей структуре от полимеров стирола тем, что фенильная группа замещена в нем на циклогексановую.

Полистирол

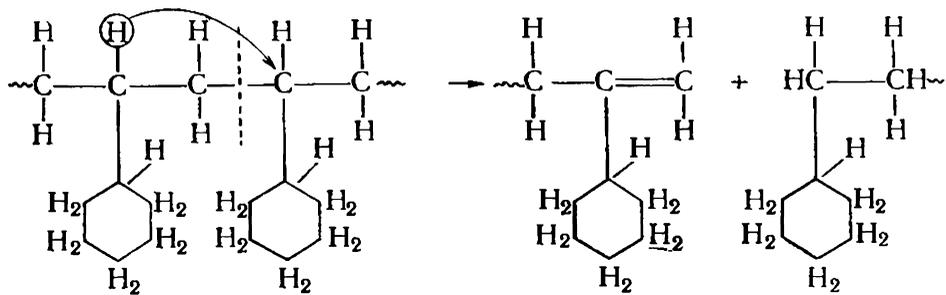


Гидрированный полистирол

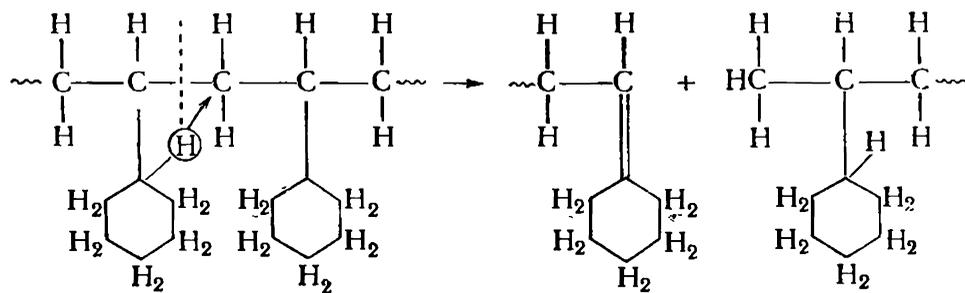


Его термические свойства коренным образом отличаются от термических свойств полимеров группы стирола. В то время как полимеры стирола, рассмотренные в настоящей главе, дают мономеры с выходом от 40 до 100%, выход мономера при пиролизе гидрированного полистирола очень мал. В этом отношении гидрированный полистирол, по-видимому, скорее напоминает полиэтилен (см. гл. IV), чем полистирол.

Предложен следующий механизм реакций, протекающих при термической деструкции этого полимера:



а также



Пиролиз гидрированного полистирола проводили в вакууме [12] с использованием аппаратуры, изображенной на рис. 1 и 2. Полимер представлял собой белый порошок. Средний молекулярный вес, определенный методом светорассеяния, был равен 82 000. Полученные результаты приведены в табл. 43.

ТАБЛИЦА 43

Пиролиз поливинилциклогексана в вакууме [12]

| № опыта ^а | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Содержание фракций, % от общего количества летучих | |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|--|-----------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ |
| 1 | 335 | 12,9 | 93,4 | 6,6 |
| 2 | 349 | 23,4 | 94,5 | 5,5 |
| 3 | 369 | 52,1 | 93,5 | 6,5 |
| 4 | 379 | 76,4 | 94,8 | 5,2 |
| 5 | 384 | 87,5 | 93,6 | 6,4 |
| 6 | 391 | 93,7 | 94,8 | 5,2 |
| Среднее | | | 94,1 | 5,9 |

^а Длительность нагревания при температуре пиролиза в каждом опыте равна 30 мин.

Средний выход фракции V_{25} , состоящей из продуктов, размер молекул которых близок к мономеру, полученный по результатам шести опытов, был равен 5,9% от общего количества летучих; для полиэтилена он равен 3,4%.

Полный количественный анализ фракции V_{25} невозможно было провести на масс-спектрометре из-за отсутствия масс-спектрограмм некоторых компонентов. Однако в выделенной в опытах 4, 5 и 6 (табл. 43) фракции V_{25} удалось обнаружить циклогексен, циклогексан, метилциклогексен, метилциклогексан, винилциклогексен, винилциклогексан и этилциклогексан (расположены в порядке уменьшения количества). Были обнаружены лишь следы газообразной фракции V_{-190} ; она, как показал масс-спектрометрический анализ, состояла из H_2O и CO_2 , который, возможно, появляется за счет фона в масс-спектрометре. В этой фракции отсутствовали, однако, CH_4 и H_2 .

Средний молекулярный вес тяжелой фракции $V_{пир}$ был равен 602; определили его микрокриоскопическим методом в циклогексане.

Скорости деструкции исследовались [30] с помощью метода, основанного на измерении потери веса. Использовалась аппаратура, снабженная пружинными весами (рис. 8, I и 8, II). Условия опытов, а также значения скорости реакций приведены в табл. 44. Энергия активации, рассчитанная исходя из этих скоростей, равна 49 ккал/моль.

ТАБЛИЦА 44

Условия опытов по изучению скоростей термической деструкции поливинилциклогексана [30]

| Температура пироллиза, °С | Количество летучих, % | Скорость деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|
| 321 | 42 | 0,17 | |
| 326 | 55 | 0,23 | |
| 331 | 58 | 0,34 | |
| 336 | 70 | 0,46 | 49 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger H., Brunner M., Frey K., Garbsch P., Singer R., Werli S., Ber., 62B, 241 (1929); App., 468, 1 (1929).
2. Staudinger H., Steinhof A., App., 571, 35 (1935).
3. Jellinek H. H. G., J. Polymer Sci., 3, 850 (1948).
4. Jellinek H. H. G., J. Polymer Sci., 4, 13 (1949).
5. Farmer E. H., Sundralingam A., J. Chem. Soc. (London), 1943, 125.

6. Grassie N., Kerr W. W., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 234 (1956).
7. Grassie N., Kerr W. W., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1050 (1959).
8. Madorsky S. L., *J. Polymer Sci.*, **9**, 133 (1952).
9. Madorsky S. L., McIntyre D., O'Mara J. H., Straus S., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **66A**, 307 (1962).
10. Madorsky S. L., Straus S., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **53**, 361 (1954).
11. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J., *J. Polymer Sci.*, **5**, 615 (1950).
12. Straus S., Madorsky S. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **50**, 165 (1953).
13. Madorsky S. L., Straus S., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **40**, 417 (1948).
14. Madorsky S. L., *Soc. Plastics Engrs. J.*, **17**, 665 (1961).
15. Madorsky S. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **62**, 219 (1959).
16. Madorsky S. L., Straus S., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **63A**, 261 (1959).
17. Straus S., Madorsky S. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **66A**, 401 (1962).
18. Bradt P., Dibeler V. H., Mohler F. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **50**, 201 (1953).
19. Wall L. A., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **41**, 315 (1948).
20. Zemany P. D., *Anal. Chem.*, **24**, 1707 (1952).
21. Zemany P. D., *Nature*, **171**, 391 (1953).
22. Boonstra B. S. T., Van Amerongen G. J., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 161 (1949).
23. Madorsky S. L., Straus S., *Soc. Chem. Ind., Monogr. № 13*, 60 (1961).
24. Lehman F. A., Brauer G. M., *Anal. Chem.*, **33**, 873 (1961).
25. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953, p. 312.
26. Simha R., Wall L. A., Bram J., *J. Chem. Phys.*, **29**, 894 (1958).
27. Simha R., Wall L. A., *J. Polymer Sci.*, **6**, 39 (1951).
28. Simha R., Wall L. A., *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).
29. Brown D. W., Wall L. A., *J. Phys. Chem.*, **62**, 848 (1958).
30. Madorsky S. L., *J. Polymer Sci.*, **11**, 491 (1953).
31. Wall L. A., Brown D. W., Hart V. E., *J. Polymer Sci.*, **15**, 157 (1955).
32. Winslow F. H., Matreyek W., *J. Polymer Sci.*, **23**, 315 (1956).
33. Straus S., Madorsky S. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **65A**, 243 (1961).
34. Sachanen A. N., *Conversion of Petroleum. Production of Motor Fuels by Thermal and Catalytic Processes*, Reinhold, N.Y., 1940, p. 3—4.
35. Voge H., Chapter 5 in *Catalysis*, Vol. VI ed. Emmet H. H., Reinhold, N.Y., 1958, p. 407.

IV. ПОЛИОЛЕФИНЫ

Полиолефины, подобно полистиролам, представляют очень важную группу полимеров как с научной точки зрения, так и в смысле их применения. В этой главе рассматриваются полиэтилен, полиметилен, полипропилен и полиизобутилен. Различие между полиэтиленом и полиметиленом заключается в том, что у первого имеется некоторое количество боковых групп, или разветвлений, в основном в виде метильных групп, беспорядочно разбросанных вдоль полимерной цепи, тогда как у полиметилена практически разветвлений нет. От всех других углеводородных полимеров полиэтилен и полиметилен отличаются самым высоким содержанием атомов водорода непосредственно в основной цепи и наибольшей простотой строения. При пиролизе в вакууме до температуры 500° эти два вида полимеров разлагаются с образованием целой серии углеводородов, как насыщенных, так и ненасыщенных, с молекулярными весами от 16 до 1200. Верхний предел молекулярного веса обусловлен тем обстоятельством, что для испарения фрагментов, содержащих более 80—90 углеродных атомов, требуется предварительное разложение их на осколки меньших размеров. В противоположность полистиролу, при разложении которого выделяется 40% мономера, при пиролизе полиэтилена или полиметилена образуется лишь 1% мономера; это подтверждает нецепной механизм их разложения¹.

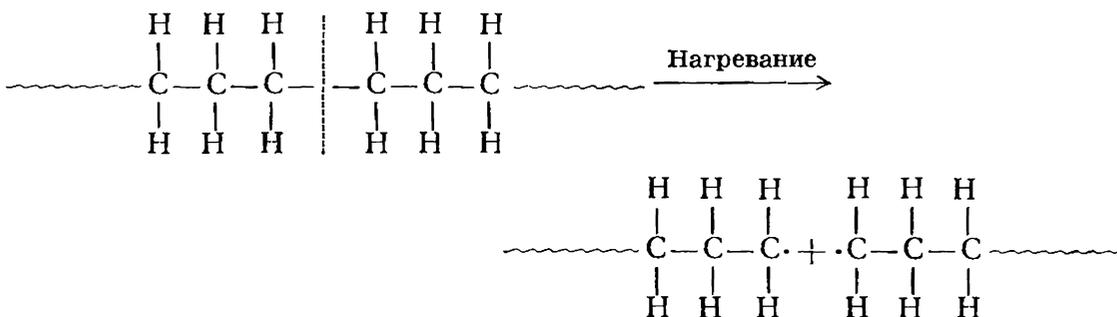
Все углерод-углеродные связи в полиэтилене или полиметилене, за исключением связей, расположенных по концам цепи и в местах разветвлений, обладают одинаковой прочностью, и вероятность разрыва их под действием тепла одинакова. Поэтому процесс термического распада этих полимеров носит хаотический характер.

Для случая термического разложения обычных парафинов в газовой фазе Райс Ф. и Райс К. [1] предложили механизм, включающий стадии образования свободных радикалов и отрыва этими радикалами атомов водорода; этот процесс продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие.

¹ Такое утверждение может быть справедливым только в отношении отсутствия реакции цепной деполимеризации полиэтилена; отрицание цепного разложения (и структурирования) полиэтилена в целом необоснованно.— *Прим. ред.*

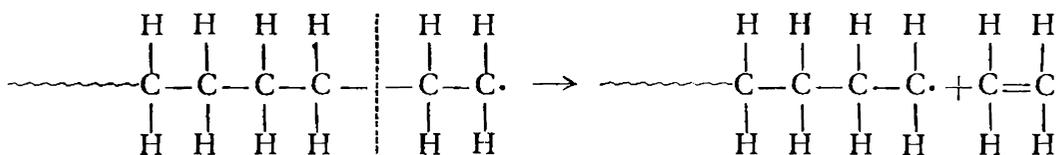
Симха и др. [2—4] предложили сходный механизм для объяснения процесса термической деструкции полиолефинов и других полимеров. Этот механизм включает несколько стадий.

Инициирование. Это мономолекулярный процесс, заключающийся в разрыве углерод-углеродной связи цепи и образовании свободных радикалов. В случае линейного полимера, такого, как полиметилен, разрыв любой связи С — С в цепи был бы единственным путем образования свободных радикалов:

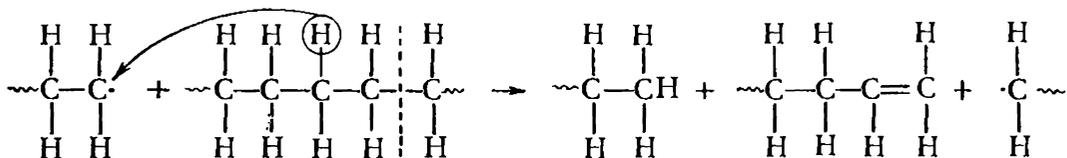


Однако большинство полимеров содержит примеси, которые либо включены в основную цепь полимера, либо находятся в полимере в виде боковых групп, случайно расположенных вдоль цепи. В обоих случаях эти группы образуют слабые связи [5, 6].

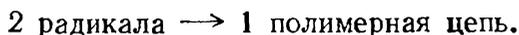
Распад цепи. Эта стадия противоположна стадии роста цепи при полимеризации, она приводит к образованию мономеров по свободнорадикальным концам цепей. Однако распад по цепному механизму полиэтилена и полиметилена наблюдается очень редко.



Передача цепи. Эта стадия может идти как межмолекулярная реакция, при которой свободный радикал отрывает атом водорода от другой цепи, или как внутримолекулярная реакция, при которой свободный радикал отрывает атом водорода от своей собственной цепи. В обоих случаях образуются одна насыщенная и одна ненасыщенная группа на концах цепи и новый свободный радикал:



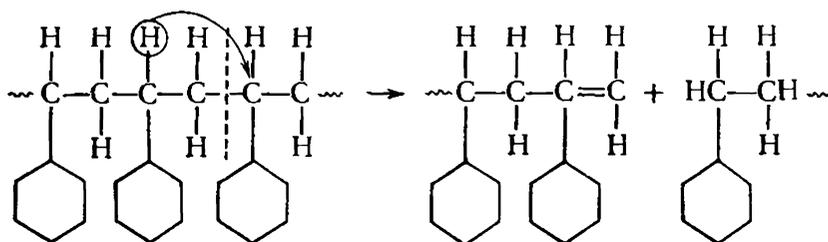
г) *Обрыв цепи* происходит в результате рекомбинации двух радикалов с образованием одной полимерной цепочки:



Свободные радикалы, образующиеся на стадии инициирования или на любой другой стадии процесса деструкции, могут участвовать в двух конкурирующих реакциях: 1) распад по цепному механизму с образованием мономера и 2) свободнорадикальный перенос реакционного центра, включающий отрыв атома водорода от полимерной цепи и приводящий к образованию одного насыщенного и одного ненасыщенного конца полимерной цепи и нового свободного радикала, как указано выше. Какая из этих реакций будет преобладающей, зависит от количества водородных атомов в цепи. Так, для полиэтилена или полиметилена преобладающей является реакция передачи, и в результате этого продукты деструкции будут состоять из осколков цепи различной длины и очень небольшого количества мономера.

Этим механизмом, по-видимому, легко объяснить низкий выход мономеров при термической деструкции полиэтилена и полиметилена. Однако здесь все же есть один неясный момент. В соответствии с предлагаемым механизмом реакция передачи цепи происходит в две отдельные стадии: вначале образуется свободный радикал (первая стадия), который затем отрывает атом водорода от своей или соседней цепи (вторая стадия). Возникает вопрос: почему не происходит цепной деструкции от свободнорадикального конца в период между этими двумя стадиями и не образуется значительно большего количества мономера, чем обычно удается выделить? ¹

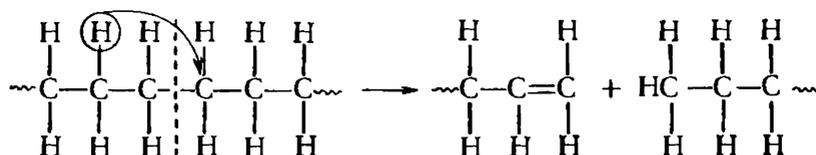
Для полистирола Штаудингер и др. [7, 8] предложили механизм деструкции, объясняющий разрыв углерод-углеродных связей. Согласно предложенному ими механизму, в результате переноса атома водорода к месту разрыва образуется один ненасыщенный и один насыщенный конец цепи:



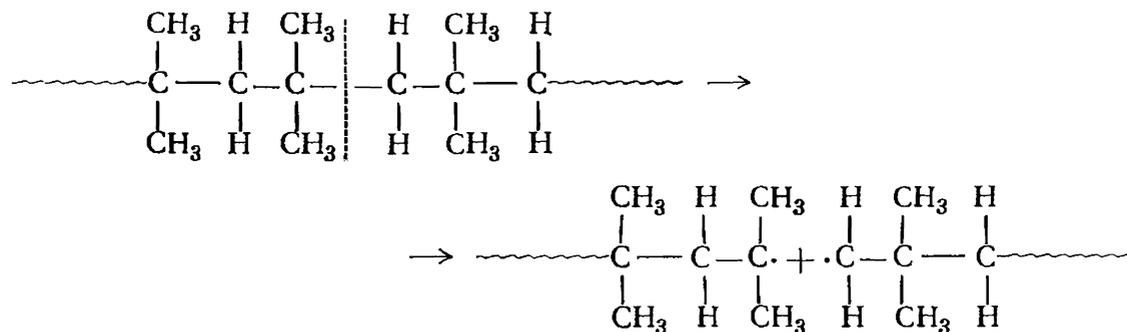
Это предположение было далее развито и использовано [9, 10] для объяснения экспериментальных данных, полученных при пиролизе полистирола, полиолефинов и родственных им полимеров. В соответствии с этим механизмом большая часть разрывов углерод-углеродных связей вызывается напряжениями, возникающими

¹ Как показал Ениколопов, в цепных реакциях, идущих по ионному механизму, передача цепи с обрывом является одним элементарным актом, см. *J. Polymer Sci.*, 58, 1301 (1962).— *Прим. ред.*

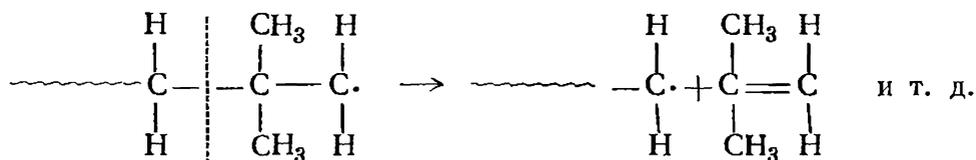
в полимерных цепях за счет теплового движения. Эти разрывы сопровождаются в первую очередь внутримолекулярным переносом атома водорода к месту разрыва в тех полимерах, которые имеют в цепи достаточное количество атомов водорода. При таком типе разрыва свободные радикалы, а в результате этого и мономер не образуются. Так, расщепление углерод-углеродных связей в полиэтилене и полиметиле, обладающих наибольшим из всех органических полимеров количеством атомов водорода, происходит следующим образом:



Однако, если часть атомов водорода в цепи полимера замещена на метильные или другие небольшие группы, перенос водорода становится затрудненным. Это приводит к образованию свободных радикалов, которые продолжают процесс распада с образованием мономеров. Так, например, в случае полиизобутилена часть разрывов связей С—С приводит к возникновению свободных радикалов, которые отщепляются от полимерной цепи с образованием мономера:



и



Выход мономера при пиролизе полиизобутилена составляет ~18%.

Термическое расщепление можно ясно представить следующим образом. При нагревании обычных углеводородных соединений, таких, как твердые или жидкие парафины, в них увеличивается запас тепловой энергии и соответственно усиливаются колебательное, вращательное и поступательное движения молекул. Каждая отдельная молекула в ответ на повышение температуры проявляет себя в большей или меньшей степени как самостоятельная частица.

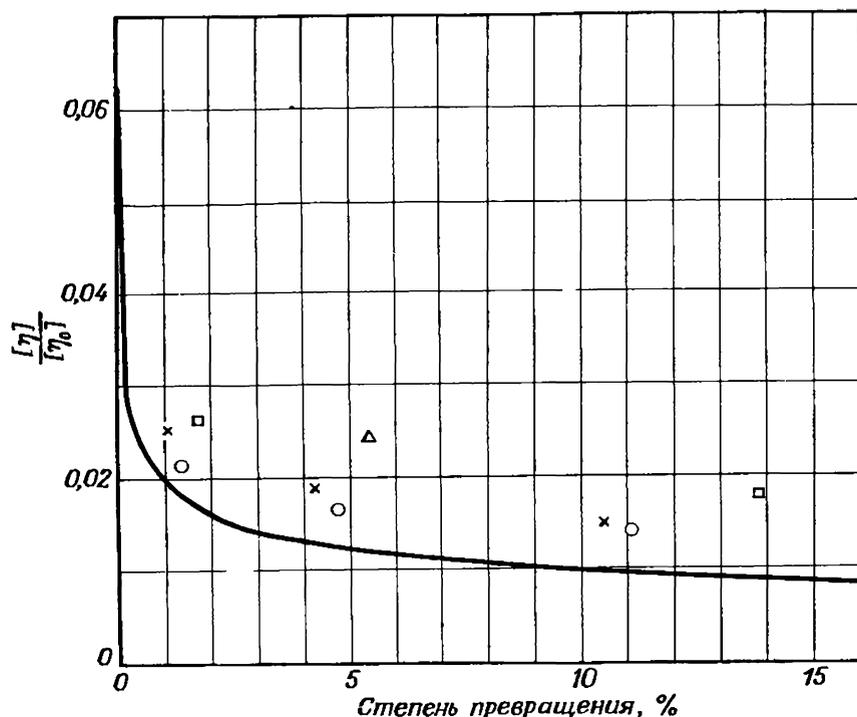
При достаточно высокой температуре многие молекулы, если не большая часть их, испарятся (перейдут в газовую фазу) без разложения. Если пиролиз проводится в замкнутой системе, эти газообразные молекулы при дальнейшем нагревании будут реагировать с образованием различных соединений до тех пор, пока не установится равновесие. К числу возможных реакций относятся свободно-радикальный перенос и отрыв атома водорода по механизму, описанному Райсом и Райс [1].

При пиролизе полимеров молекула ведет себя не как единое целое: некоторые части молекулы приобретают больше энергии, а другие — меньше. В то же время все три вида движения звеньев полимерной цепи ограничиваются большими размерами молекул. В итоге в различных местах полимерной молекулы возникают напряжения, приводящие к ее расщеплению. При наличии достаточно подвижных атомов водорода в цепи, как это имеет место в полиэтилене и полиметиле, такой разрыв полимерной цепочки сопровождается отрывом атома водорода от углеродного атома, находящегося по соседству с расщепляющейся углерод-углеродной связью. Однако при ограниченном числе атомов водорода в полимерной цепи, как в полипропилене или полиизобутилене, как было указано выше, часть разрывов не сопровождается переносом атома водорода; и в результате образуются свободные радикалы, которые продолжают процесс распада цепи и приводят к образованию мономера.

ПОЛИЭТИЛЕН И ПОЛИМЕТИЛЕН

Оукс и Ричардс [11] изучали термическую деструкцию низкомолекулярного полиэтилена. Они нагревали в вакууме и в атмосфере азота при нормальном давлении образцы полимера (по 5—10 г) в стеклянных пробирках, помещенных в медный блок. Оукс и Ричардс обнаружили, что летучие продукты деструкции состоят из соединений, представляющих собой осколки полиэтиленовой цепи. Измерение средневязкостного молекулярного веса показало резкое падение характеристической вязкости полимерного остатка от 0,7 для исходного материала до 0,4 после 10-часовой выдержки при 315° и до 0,2 после следующих 10 час выдержки при 360°. При дальнейшем нагревании происходит более плавное понижение вязкости полимера и процесс обнаруживает тенденцию к стабилизации.

Уолл и др. [12] получили аналогичные результаты, изучая пиролиз полиметилена. Полимер был получен обработкой эфирного раствора диазометана эфиром трехфтористого бора. Характеристическая вязкость его $[\eta_0]$, измеренная в ксилоле при 120°, была равна 20. Образцы весом по ~0,1 г подвергали пиролизу в системе с высоким вакуумом. После завершения опыта определяли



Р и с. 36. Изменение относительной величины характеристической вязкости полимерного остатка в ходе пиролиза полиметилена [12].

— расчетная кривая; экспериментально найдено:
 Δ при 375°; □ при 380°; × при 390°; ○ при 400°.

характеристическую вязкость полимерного остатка. Пиролиз проводили при 375, 380, 390 и 400°. На рис. 36 приведена зависимость относительной характеристической вязкости $[\eta]/[\eta_0]$ полимерного остатка от степени конверсии. Начальная часть кривой на рис. 36 не показана из-за очень резкого падения молекулярного веса в самом начале деструкции, когда конверсия не достигает и 1%. Кривая по своей форме напоминает кривые термической деструкции полистирола (см. рис. 11 и 12, где показано падение молекулярного веса полимера в зависимости от длительности пиролиза).

Оукс и Ричардс [11] нашли, что полиэтилен в отсутствие кислорода стабилен до температуры не выше 290°. Выше этой температуры полимер начинает разлагаться с образованием продуктов меньшего молекулярного веса, напоминающих твердые углеводородные воски. Элементарный состав продуктов деструкции и исходного полимера близки эмпирической формуле $[\text{C}_n\text{H}_2]_n$; в тех образцах полимеров, которые были получены или подвергались пиролизу в присутствии кислорода, найдено некоторое его количество. При деструкции образцов полимера в атмосфере азота с ростом степени деструкции наблюдалось увеличение степени ненасыщенности, определяемой по иодным числам, как это показано в табл. 45.

ТАБЛИЦА 45

Содержание двойных связей в остатке
после пиролиза полиэтилена [11]

| Средний молекулярный вес | Количество двойных связей на молекулу |
|--------------------------|--|
| 10 000—15 000 | 0,3—0,8 |
| 9600 | 0,60 |
| 8900 | 0,63 |
| 6500 | 0,76 |
| 5800 | 0,96 |
| 5700 | 0,94 |
| 4300 | 1,22 |
| 3800 | 1,03 |
| 1870 | 0,81 |
| 850 | 0,98 |
| 658 | 0,87 |
| 505 | 1,13 |
| 365 | 1,18 |
| 260 | 0,98 |
| 220 | 1,12 |

В приборе, показанном на рис. 1 и 2 (гл. II), была проведена серия опытов по термической деструкции промышленных образцов полиэтилена [13] с молекулярным весом 20 000. Пиролиз проводили при остаточном давлении $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Все летучие продукты пиролиза сначала собирали в ловушке при температуре жидкого азота (-190°), а затем разделяли с помощью молекулярной перегонки на фракцию $V_{\text{пир}}$, летучую при температуре пиролиза, и фракцию V_{25} , летучую при комнатной температуре. В табл. 46 приведено распределение фракций при различных температурах пиролиза. Продолжительность пиролиза колебалась в пределах от 30 до 90 мин. Газообразная фракция V_{-190} , не конденсирующаяся при температуре жидкого азота, образуется лишь в виде следов, и поэтому ее не удалось собрать и проанализировать. Фракция V_{25} составила 3,7% от общего количества летучих. Она оказалась слишком сложной для масс-спектрометрического анализа; ее разделили на две отдельные фракции: одну летучую при -80° и другую летучую при 25° . Более летучая фракция V_{-80} составила по весу третью часть всей исходной фракции V_{25} .

В другой серии опытов [9] в том же приборе исследовали чистый высокомолекулярный полиметилен. В табл. 47 проводится распределение фракций, полученных при пиролизе полиметилена.

ТАБЛИЦА 46

Пиролиз полиэтилена (мол. вес 20 000) [13]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Длительность опыта, мин | Количество летучих, % | Состав летучих продуктов, % | |
|---------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------|
| | | | | V _{пир} | V ₂₅ |
| 1 | 335 | 30 | 3,4 | 92,9 | 7,1 |
| 2 | 375 | 60 | 12,2 | 95,1 | 4,9 |
| 3 | 376 | 30 | 14,8 | 93,9 | 6,1 |
| 4 | 380 | 30 | 23,5 | 98,3 | 1,7 |
| 5 | 380 | 60 | 17,0 | 95,9 | 4,1 |
| 6 | 380 | 30 | 17,6 | 95,8 | 4,2 |
| 7 | 380 | 90 | 21,1 | 97,6 | 2,4 |
| 8 | 404 | 30 | 70,3 | 96,6 | 3,4 |
| 9 | 404 | 30 | 62,3 | 98,2 | 1,8 |
| 10 | 405 | 60 | 70,6 | 96,9 | 3,1 |
| 11 | 406 | 60 | 88,6 | 97,2 | 2,8 |
| 12 | 406 | 90 | 93,9 | 97,2 | 2,8 |
| 13 | 450 | 30 | 98,6 | 96,9 | 3,1 |

Среднее 3,7

ТАБЛИЦА 47

Пиролиз полиметилена^а (неразветвленный полиэтилен) [9]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Состав летучих, % | |
|---------|--------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ |
| 1 | 393 | 7,2 | 95,9 | 4,1 |
| 2 | 407 | 28,5 | 96,7 | 3,3 |
| 3 | 410 | 29,2 | 95,9 | 4,1 |
| 4 | 415 | 47,5 | — | — |
| 5 | 419 | 70,3 | 97,6 | 2,4 |
| 6 | 425 | 77,0 | 97,7 | 2,3 |
| 7 | 444 | 98,5 | 97,6 | 2,4 |
| 8 | 449 | 97,1 | 96,1 | 3,9 |

Среднее 3,2

^а Длительность каждого опыта 30 мин.

В этих опытах фракция V_{25} также была разделена на две части V_{25} и V_{-80} , соотношение между которыми было равно $\sim 4 : 1$.

ТАБЛИЦА 48

Масс-спектрометрический анализ фракций V_{-80} , полученных при пиролизе полиэтилена и полиметилена [9, 13]

| Компоненты | Полиэтилен | | Полиметилен | |
|------------|------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| | мол. % | вес. % от общего количества летучих | мол. % | вес. % от общего количества летучих |
| Этилен | 4,3 | 0,025 | 12,3 | 0,03 |
| Этан | 12,4 | 0,076 | 4,3 | 0,02 |
| Дивинил | 0,3 | 0,002 | 1,4 | 0,01 |
| Пропилен | 5,2 | 0,045 | 20,7 | 0,11 |
| Пропан | 14,8 | 0,136 | 3,6 | 0,02 |
| Бутадиен | — | — | 2,1 | 0,04 |
| Бутен | 24,6 | 0,282 | 13,0 | 0,09 |
| Бутан | 19,1 | 0,225 | 11,2 | 0,09 |
| Пентадиен | 0,4 | 0,005 | 2,8 | 0,03 |
| Пентен | 7,5 | 0,108 | 9,6 | 0,01 |
| Пентан | 6,2 | 0,091 | 6,1 | 0,05 |
| Гексадиен | 0,3 | 0,005 | 2,6 | 0,03 |
| Гексен | 3,2 | 0,056 | 8,7 | 0,09 |
| Гексан | 1,2 | 0,022 | 1,6 | 0,02 |
| Гептен | 0,2 | 0,004 | — | — |
| Гептан | 0,4 | 0,008 | — | — |
| Итого | 100,0 | 1,1 | 100,0 | 0,64 |

В табл. 48 сравниваются результаты масс-спектрометрического анализа фракций V_{-80} , полученных при пиролизе полиэтилена и полиметилена. Каждая цифра соответствует среднему значению из четырех определений. В составе полученных при пиролизе этих двух полимеров фракций V_{-80} нет существенного различия, за исключением того, что общее количество двойных связей на 100 молекул фракции V_{-80} для полиэтилена составило 83,4, а для полиметилена — 46,7.

Пиролиз полиметилена той же степени чистоты проводили при 500, 800 и 1200° как в вакууме, так и в атмосфере гелия при нормальном давлении в приборе, показанном на рис. 4 [14].

В табл. 49 приведено распределение по фракциям летучих продуктов, полученных при пиролизе в вакууме и в атмосфере

ТАБЛИЦА 49

Распределение фракций в пиролизате полиметилена при пиролизе в вакууме и в атмосфере гелия при высоких температурах [10, 14]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Состав летучих, % | | |
|---------|--------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₁₉₀ |
| 1а | 500 | 99,4 | 94,1 | 5,9 | Следы |
| 2а | 800 | 99,5 | 77,8 | 22,0 | 0,2 |
| 3а | 1200 | 98,2 | 41,3 | 47,7 | 11,0 |
| 4б | 500 | 99,2 | 82,9 ^в | 17,1 | — |
| 5б | 800 | 97,9 | 56,1 ^в | 43,9 | — |
| 6б | 1200 | 95,3 | 61,6 ^в | 38,4 | — |

а Пиролиз проводили в вакууме.

б Пиролиз проводили при нормальном давлении в атмосфере гелия.

в Включая газовую фракцию, которая, судя по опыту 3 (пиролиз в вакууме), должна быть при 1200° достаточно большой.

гелия. При сравнении результатов высокотемпературного пиролиза, приведенных в этой таблице, с соответствующими результатами, полученными при температурах ниже 500° для низкомолекулярного полиэтилена (табл. 46) и для высокомолекулярного полиметилена (табл. 47), бросается в глаза резкое различие в относительных количествах V_{пир} и более летучих фракций. Так, чем выше температура пиролиза, тем меньше молекулярные веса образующихся продуктов. Такое же влияние оказывает и давление. В случае пиролиза полимера в атмосфере гелия (табл. 49) судить об относительном влиянии температуры и давления трудно, так как приводится сумма фракций V_{пир} и V₋₁₉₀. В опытах использовались очень малые образцы и было трудно отделить от гелия газообразные продукты пиролиза, не конденсирующиеся при температуре жидкого азота. Поэтому величину фракции V₋₁₉₀ определяли по разности вместе с фракцией V_{пир}.

В табл. 50 приведены результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов, полученных при пиролизе полиметилена в вакууме при температурах 500, 800 и 1200°. Величины V_{пир} выражены в процентах от общего количества летучих продуктов. Из таблицы следует, что самые тяжелые осколки преобладают при низкотемпературном пиролизе, тогда как при высоких температурах более значительна доля газообразных продуктов. Так, доля мономера C₂H₄ составляет 0% при 500°, 5,5% при 800° и 26,4% при 1200°. При 1200° мономер по количеству продуктов пиролиза занимает второе место после V_{пир}. Это можно объяснить

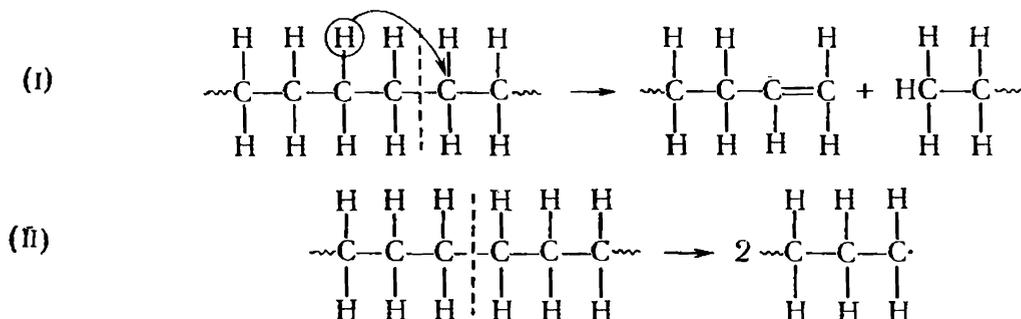
ТАБЛИЦА 50

Состав летучих продуктов пиролиза полиметилена в вакууме при высоких температурах [10, 14]

| Компоненты ^а | № опыта | 1 | 2 | 3 |
|---|-----------------|-------|-------|-------|
| | Температура, °С | 500 | 800 | 1200 |
| H ₂ | | — | 0,1 | 0,2 |
| CH ₄ | | — | 0,1 | 3,6 |
| C ₂ H ₂ | | — | — | 3,3 |
| C ₂ H ₄ | | — | 5,5 | 26,4 |
| C ₂ H ₆ | | 0,1 | 0,3 | 0,9 |
| C ₃ H ₄ | | 0,1 | 0,2 | 2,7 |
| C ₃ H ₆ | | 0,1 | 2,9 | 8,0 |
| C ₃ H ₈ | | 0,2 | — | 0,5 |
| C ₄ H ₆ | | 0,3 | 0,9 | 7,1 |
| C ₄ H ₈ | | 0,3 | 3,9 | 3,1 |
| От C ₅ до C ₈ включительно | | 4,8 | 8,3 | 2,9 |
| V _{пир} | | 94,1 | 77,8 | 41,3 |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Содержание компонентов дано в вес.% от общего количества летучих.

тем, что при высоких температурах протекают обе конкурирующие реакции:



Свободные макрорадикалы распадаются по цепному механизму с образованием мономера. При температурах ниже 800° процесс деструкции протекает по реакции (I) и в продуктах пиролиза нет мономера. Кроме того, C₂H₄ и другие летучие продукты при 800 и 1200° подвергаются крекингу при прохождении через горячую зону прибора.

Методом микрокриоскопии был определен средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$, полученной в результате термической деструкции полиэтилена и полиметилена. Результаты определений

ТАБЛИЦА 51

Средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$, полученной при пиролизе полиэтилена и полиметилена

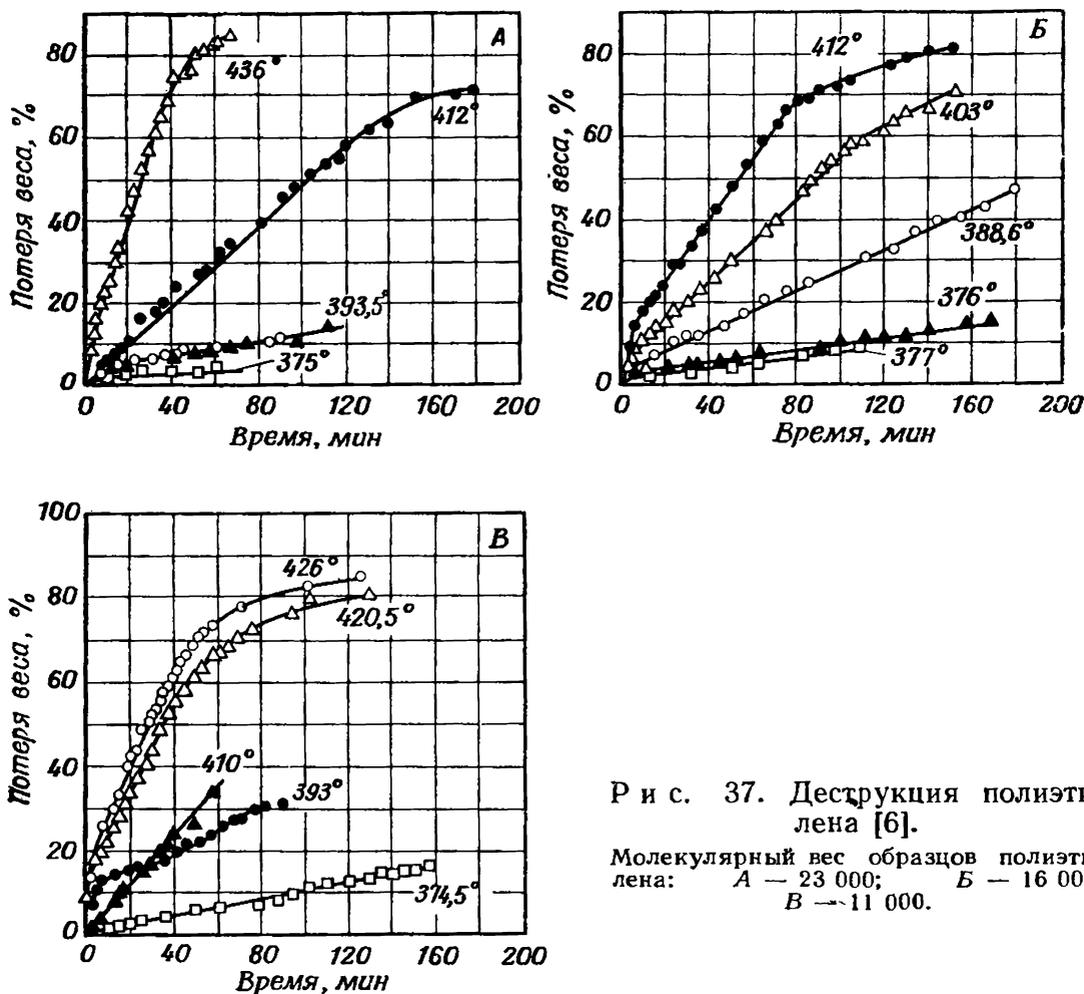
| Полимер | Температура пиролиза, °C | Молекулярный вес | Литература |
|------------------------------|--------------------------|------------------|------------|
| Полиэтилен (мол. вес 20 000) | 380—406 | 692 | 13 |
| Полиметилен | 393—449 | 755 | 9 |
| Полиметилен | 500 | 562 | 14 |
| Полиметилен | 800 | 562 | 14 |
| Полиметилен | 1200 | 473 | 14 |

приведены в табл. 51. Хотя при более высоких температурах могут испаряться осколки большего размера, однако при прохождении через горячую зону прибора эти продукты, по-видимому, подвер-

ТАБЛИЦА 52

Скорости термической деструкции низкомолекулярного полиэтилена [6]

| Молекулярный вес образца | Температура, пиролиза, °C | Скорости деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 23 000 | 375 | 0,011 | 66,1 |
| | 393,4 | 0,092 | |
| | 412 | 0,480 | |
| | 436 | 1,824 | |
| 16 000 | 376 | 0,072 | 52,6 |
| | 377 | 0,078 | |
| | 388,6 | 0,234 | |
| | 403 | 0,486 | |
| | 412 | 0,744 | |
| 11 000 | 374,5 | 0,108 | 46,0 |
| | 393 | 0,270 | |
| | 410 | 0,582 | |
| | 420,5 | 1,014 | |
| | 426 | 1,248 | |

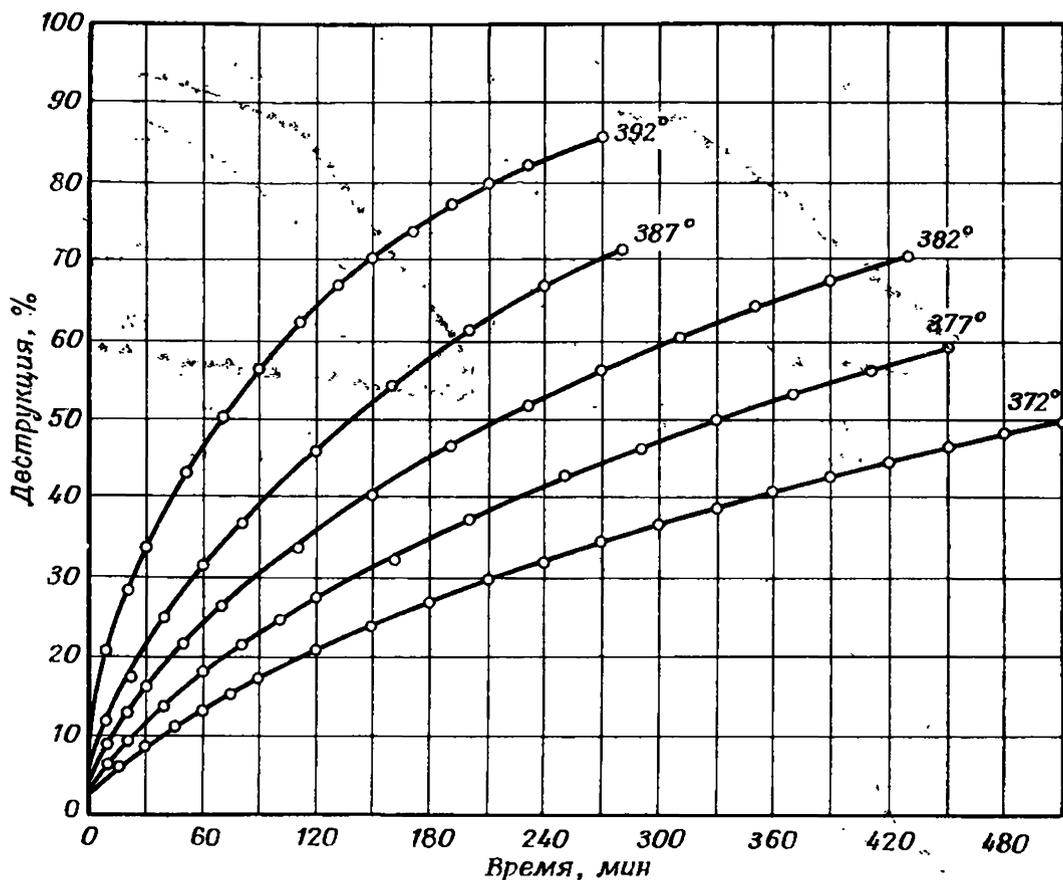


Р и с. 37. Деструкция полиэтилена [6].
 Молекулярный вес образцов полиэтилена: А — 23 000; Б — 16 000;
 В — 11 000.

гаются дальнейшему распаду. В результате молекулярный вес продуктов $V_{\text{пир}}$ обратно пропорционален температуре пиролиза.

Еллинек [6] изучал скорости разложения трех образцов низкомолекулярного полиэтилена по методу определения потери веса в вакуумном приборе (см. рис. 7). Образцы содержали 0,1% примесей и молекулярный вес их был равен 23 000, 16 000 и 11 000. На рис. 37 приведена интегральная кривая потери веса во время пиролиза этих образцов. Кривые имеют линейные участки до 70%-ной потери веса, что указывает на нулевой порядок реакции. Для этих участков вычислены величины скорости реакции (табл. 52), а по ним — величины энергии активации. Расчеты показали, что энергия активации реакции термической деструкции повышается с увеличением молекулярного веса полимера.

В литературе [9, 15, 16] приведены данные о скорости деструкции (также по потере веса) следующих полимеров: 1) технического полиэтилена с молекулярным весом 20 000; 2) чистого высоко-



Р и с. 38. Зависимость суммарной потери веса полиэтилена с молекулярным весом 20 000 от времени при пиролизе на термовесах с вольфрамовой пружиной.

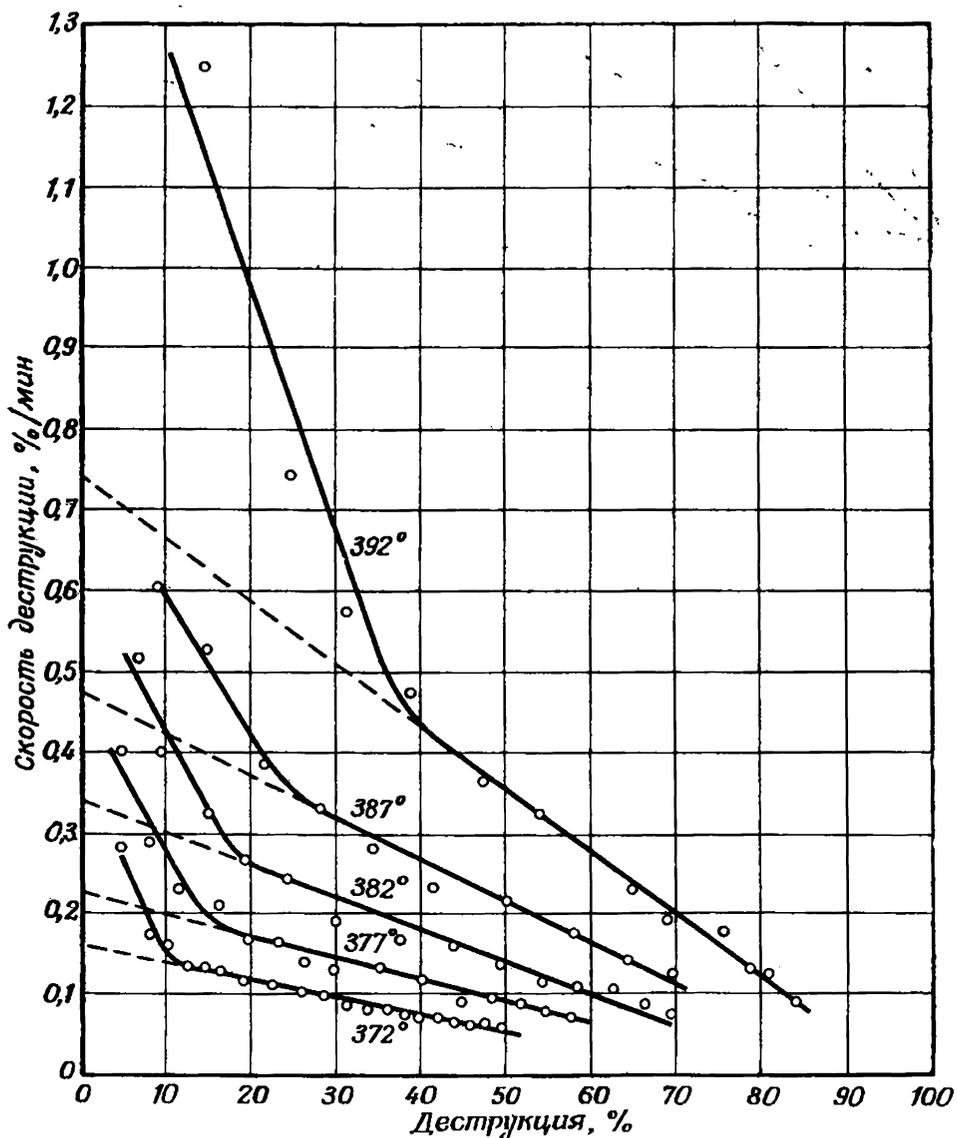
молекулярного полиметилена (неразветвленного полиэтилена) и 3) сильноразветвленного полиэтилена.

Первый полимер исследовали в вакуумном приборе с вольфрамовыми пружинными весами (рис. 8, I и 8, II). Интегральные кривые потери веса в зависимости от длительности пиролиза показаны на рис. 38. В противоположность соответствующим кривым рис. 37 кривые на рис. 38 не имеют линейного участка. На основании этих кривых вычислена скорость разложения; ее зависимость от глубины деструкции приведена на рис. 39. Вначале деструкция идет с высокой скоростью, но после потери $\sim 10\%$ веса при самой низкой температуре разложения и после потери $\sim 40\%$ при самой высокой температуре разложения для данной серии опытов скорость резко уменьшается. В дальнейшем скорости уменьшаются более плавно и зависимость выражается почти прямыми линиями, которые экстраполируются к нулю при $\sim 100\%$ -ном превращении.

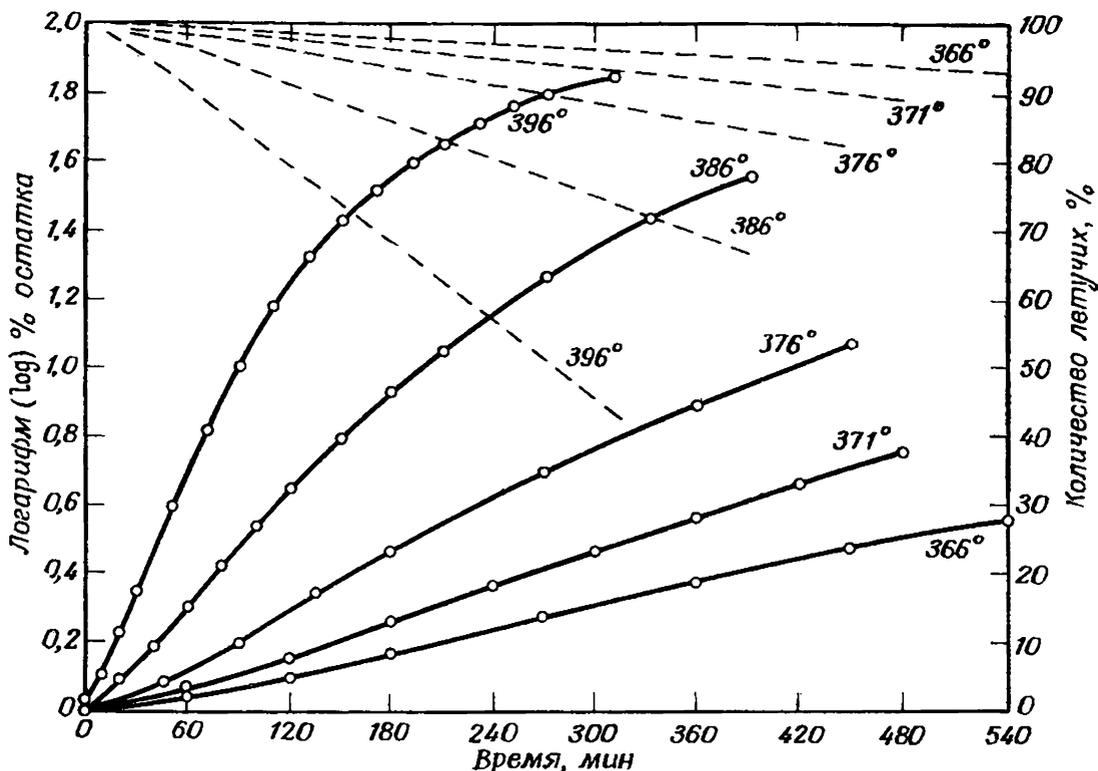
По-видимому, механизм первых стадий деструкции отличается от механизма последующего разложения полимера. Это можно

объяснить наличием слабых связей в основной цепи, обусловленных присутствием примесей или гидроперекисных групп. Эти слабые участки приводят к расщеплению углерод-углеродных связей или вызывают другие реакции на начальных стадиях деструкции; в ходе деструкции эти дополнительные влияния исчезают. Возможно также, что исследованный низкомолекулярный полимер содержал некоторое количество коротких цепочек и такие молекулы могли удаляться на ранних стадиях деструкции. На последующих стадиях распад, по существу, протекает по закону случая и реакция подчиняется первому порядку.

Линейные участки кривых скоростей на рис. 39, соответствующие второй стадии деструкции, были продолжены до пересечения



Р и с. 39. Скорость деструкции полиэтилена с молекулярным весом 20 000 на термовесах с вольфрамовой пружиной [15].

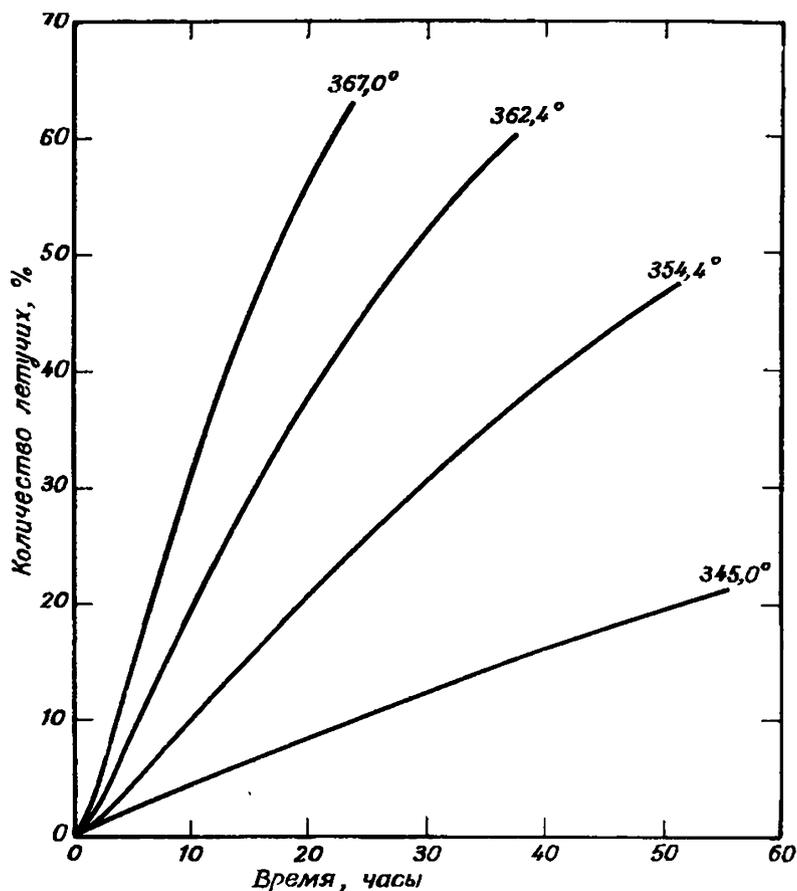


Р и с. 40. Деструкция высокомолекулярного полиметилена при пиролизе на термовесах с вольфрамовой пружиной [9, 16].
 ————— суммарная деструкция, выраженная количеством выделившихся летучих (%); - - - - скорость термической деструкции.

с осью ординат. Величины, соответствующие точкам пересечения, были приняты за кажущиеся начальные скорости реакции.

Скорость разложения полиметилена изучали на пружинных термовесах при высоких температурах [9] и на электронных термовесах при низких температурах [16]. Интегральная потеря веса в опытах, проведенных на пружинных весах при температурах 366—396°, показана на рис. 40 в виде сплошных линий. Пунктирными линиями изображена зависимость логарифма процента остатка от времени. По наклону пунктирных кривых можно вычислить константы скорости (как это было указано в гл. I).

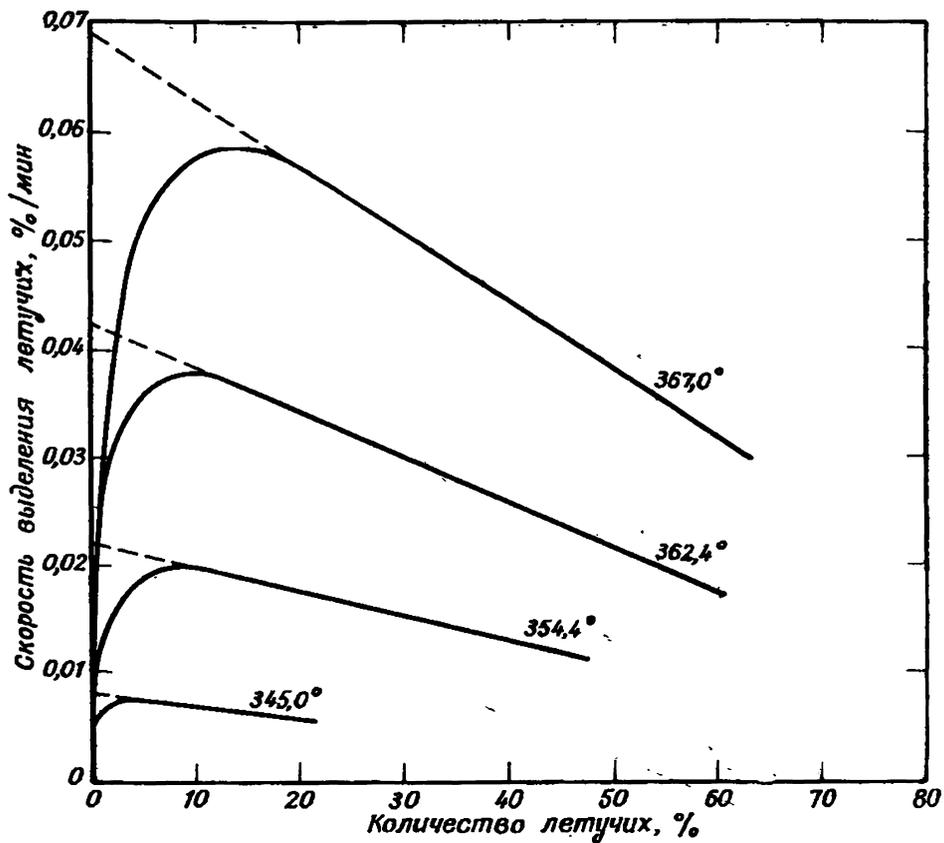
Результаты измерения [16] скорости низкотемпературной деструкции (345—367°) полиметилена на электронных термовесах показаны на рис. 41 и 42. На рис. 41 приведены интегральные кривые потери веса в ходе деструкции. На основании этих данных была найдена показанная на рис. 42 зависимость скорости реакции от количества летучих. Оба эти рисунка отражают почти идеальный случай деструкции полимера по реакции первого порядка. И интегральные кривые потери веса, и кривые скорости деструкции начинаются в начале координат. Кривые скорости проходят через



Р и с. 41. Деструкция полиметилена при пиролизе на электронных весах [16].

максимумы при степени конверсии от 2 до 10%; скорость термической деструкции находится в прямой зависимости от температуры пиролиза. По прохождении максимумов кривые постепенно спадают и выпрямляются, причем отрезки прямых можно продолжить до оси абсцисс (нулевая скорость реакции) и они пересекутся с нею в точке, соответствующей 100%-ной конверсии. Точки пересечения отрезков прямых с осью ординат можно принять за скорости реакции (кажущиеся начальные скорости реакции).

Изучение скорости деструкции разветвленного высокомолекулярного полиэтилена было выполнено на электронных термовесах. Характер разветвлений указан в табл. 53. На рис. 43 показаны интегральные кривые потери веса в зависимости от времени пиролиза. На основании этих кривых вычислены скорости деструкции; кривые скоростей приводятся на рис. 44. Здесь, как и при пиролизе низкомолекулярного полиэтилена (мол. вес 20 000), в начале деструкции отмечены высокие скорости разложения; после 15—30%-ной конверсии начинаются линейные участки, направленные

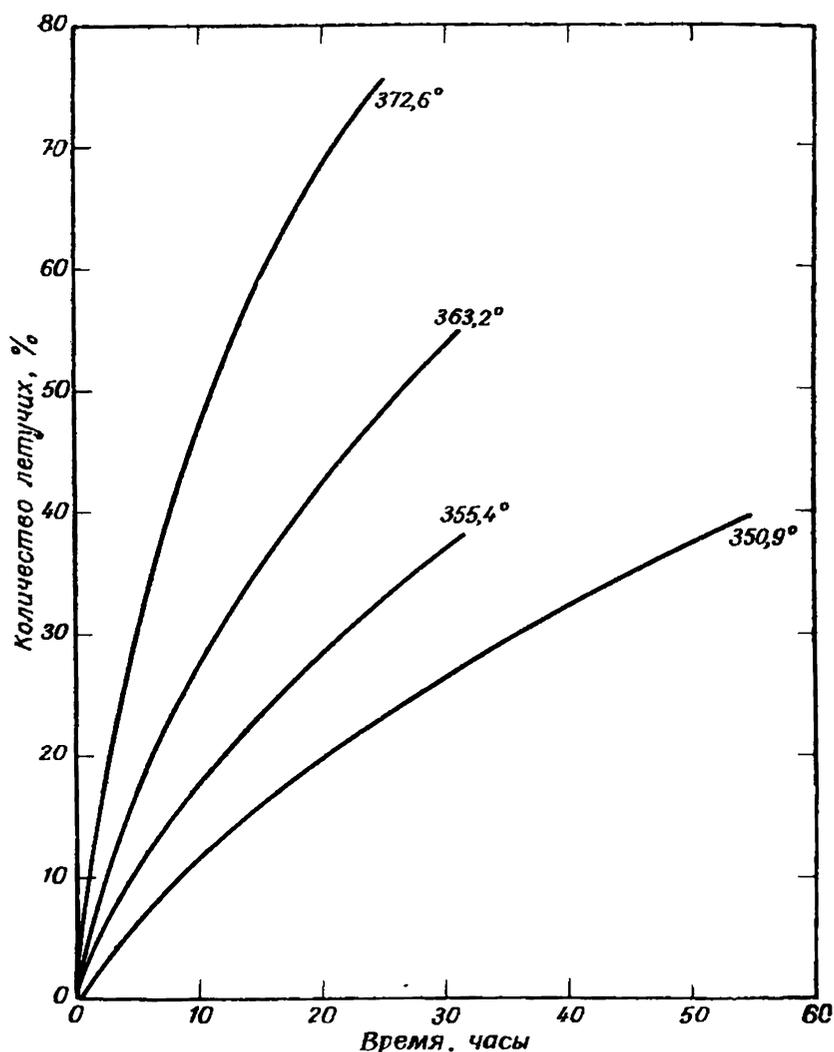


Р и с. 42. Скорость деструкции полиметилена при пиролизе на электронных весах [16].

ТАБЛИЦА 53

Распределение боковых групп в разветвленном полиэтилене [16]

| Характер разветвлений | Количество разветвлений на 1000 атомов углерода |
|----------------------------|---|
| Метильные | 20,00 |
| Винильные | 0,04 |
| <i>транс</i> -Ненасыщенные | 0,02 |
| Винилиденовые | 0,15 |
| Карбонильные | 0,03 |



Р и с. 43. Деструкция разветвленного полиэтилена при пиролизе на электронных весах [16].

в сторону нулевых значений скорости при 100%-ной конверсии.

В табл. 54 приведены соответствующие данные по скоростям термической деструкции полиэтилена и полиметилена. Сравнивая скорости деструкции трех полимеров, приведенных в табл. 54, мы обнаружили, что они почти одинаковы (при соответствующих температурах). Например, скорости деструкции полиэтилена при 360°, полиметилена при 362,4° и разветвленного полиэтилена при 363,2° равны соответственно 0,051, 0,0424 и 0,043. Однако энергия активации для полиметилена выше, чем для низкомолекулярного полиэтилена или разветвленного полиэтилена.

По данным Еллинека, приведенным в табл. 52 для трех низкомолекулярных образцов полиэтилена, скорость деструкции возрастает с понижением молекулярного веса исходного полимера, тогда

ТАБЛИЦА 54

Скорости термической деструкции полиэтилена и полиметилена [9, 15, 16]

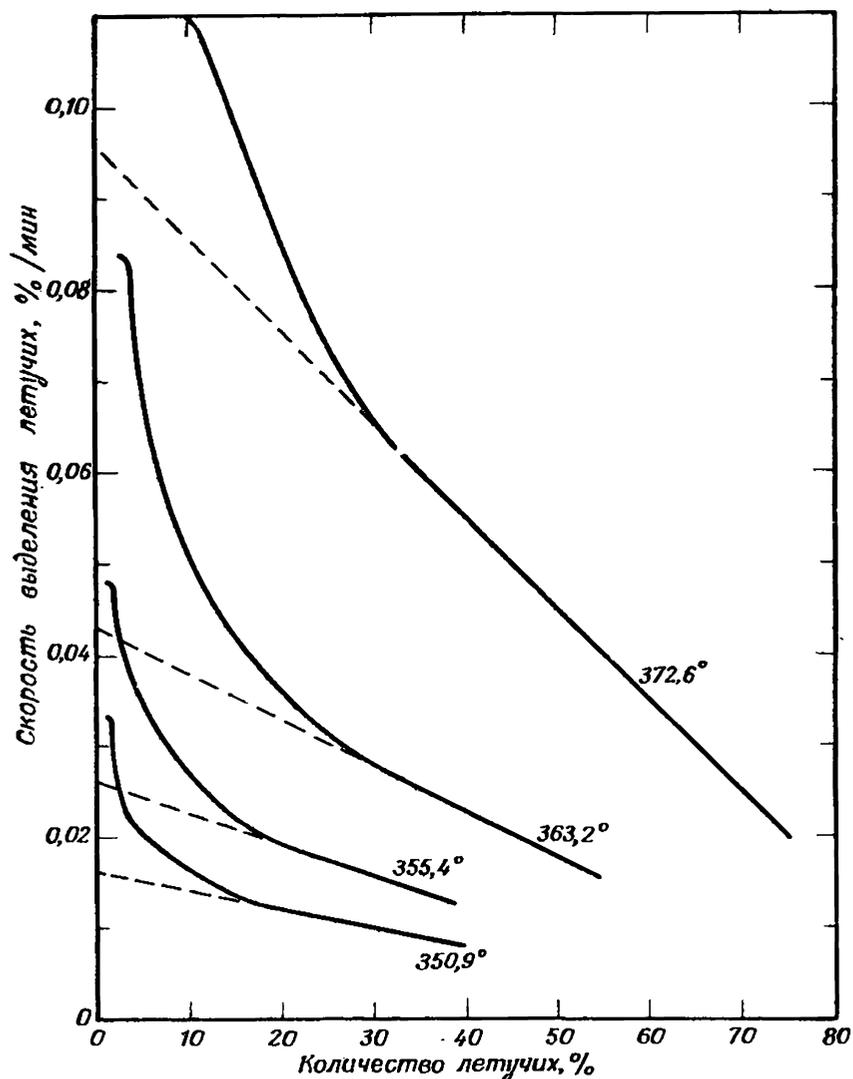
| Температура пиролиза, °С | Длительность опыта | Общее количество летучих, % | Начальная скорость деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|--|--------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| Полиэтилен (мол. вес 20 000) | | | | |
| 360 а | 31 час | 52 | 0,051 | 63 |
| 372 б | 510 мин | 49 | 0,160 | |
| 377 б | 450 » | 58 | 0,225 | |
| 382 б | 432 » | 70 | 0,340 | |
| 387 б | 278 » | 71 | 0,480 | |
| 392 б | 270 » | 87 | 0,745 | |
| Полиметилен (неразветвленный полиэтилен) | | | | |
| 366 б | 540 мин | 28,4 | 0,053 | 72 |
| 371 б | 480 » | 38,1 | 0,109 | |
| 376 б | 450 » | 54,1 | 0,178 | |
| 386 б | 390 » | 78,2 | 0,413 | |
| 396 б | 310 » | 92,0 | 0,860 | |
| 345,0 а | 55,3 час | 21,0 | 0,0080 | |
| 354,4 а | 51,0 » | 47,6 | 0,022 | |
| 362,4 а | 37,8 » | 60,6 | 0,0424 | |
| 367,0 а | 23,8 » | 63,1 | 0,0694 | |
| Разветвленный полиэтилен | | | | |
| 350,9 а | 54,5 час | 39,6 | 0,0160 | 64 |
| 355,4 а | 3,10 » | 38,6 | 0,0260 | |
| 363,2 а | 31,0 » | 54,7 | 0,0430 | |
| 372,6 а | 25,0 » | 75,3 | 0,0950 | |

^а На электронных термовесах.

^б На пружинных термовесах.

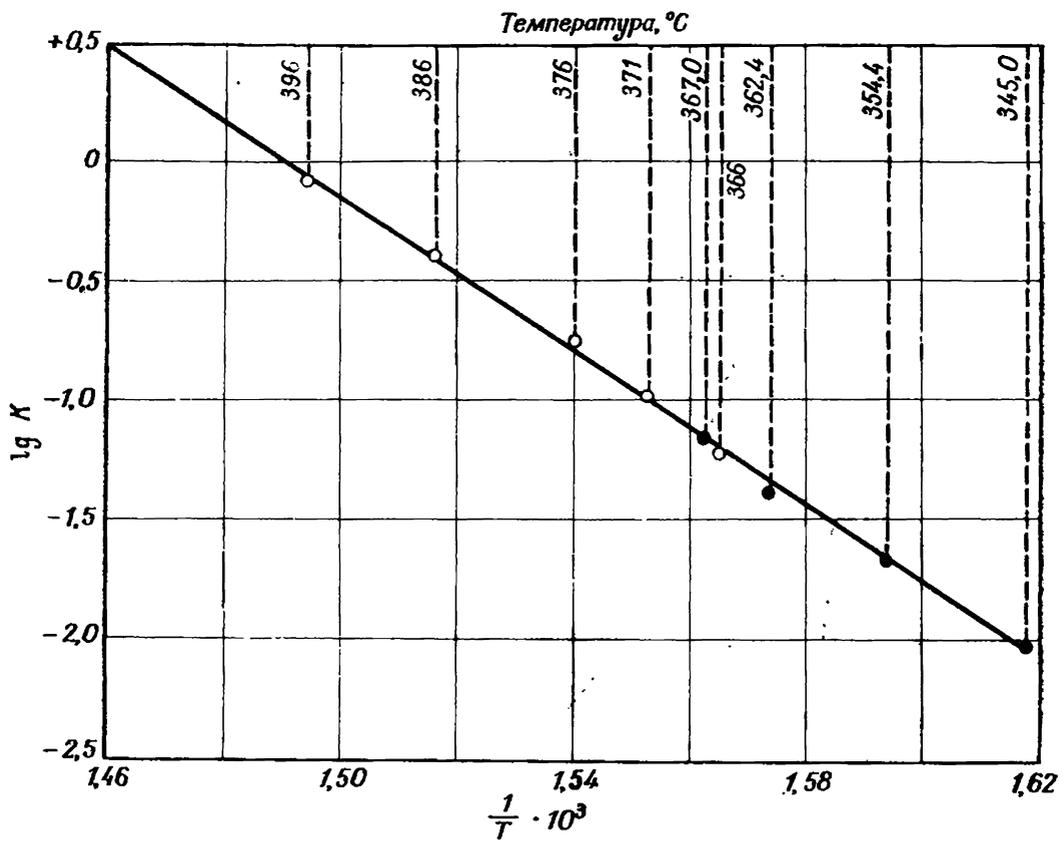
как для энергии активации процесса характерна обратная зависимость. Результаты Еллинека (табл. 52) в целом согласуются с дан-

ными табл. 54, только в первом случае скорости деструкции значительно выше. Что касается порядка реакции термической деструкции полиэтилена, то кривые, полученные Еллинеком, указывают на

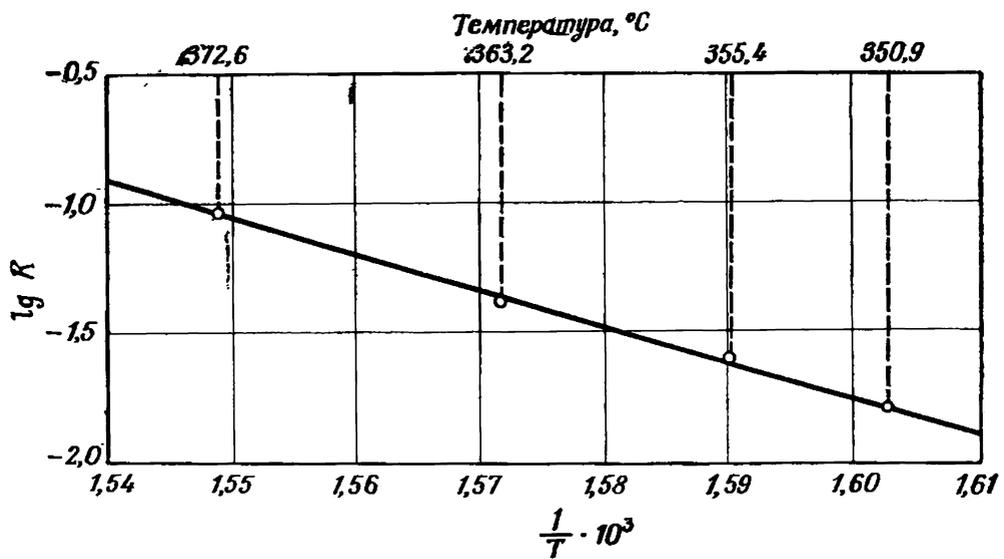


Р и с. 44. Скорость деструкции разветвленного полиэтилена при пиролизе на электронных весах [16].

нулевой порядок реакции, тогда как данные Мадорского и сотрудников говорят о том, что реакция имеет первый порядок. Кинетические кривые Аррениуса для полиметилена и разветвленного полиэтилена показаны соответственно на рис. 45 и 46.



Р и с. 45. График Аррениуса для процесса термической деструкции полиметилена [16].



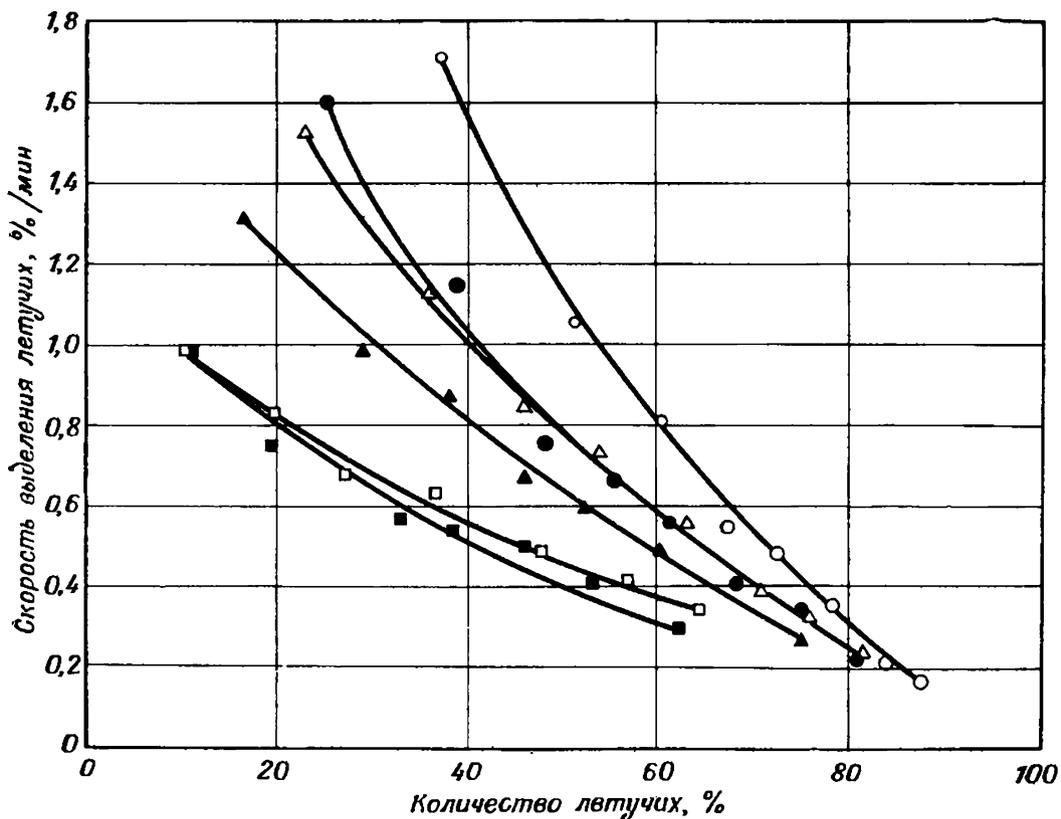
Р и с. 46. График Аррениуса для процесса термической деструкции разветвленного полиэтилена [16].

СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Уолл и Штраус [17] исследовали пиролиз серии разветвленных полиолефинов в вакууме с использованием пружинных термовесов с вольфрамовой пружиной. Исходные полимеры были получены сополимеризацией под высоким давлением смесей этилена и пропилена в различных соотношениях и имели следующие характеристики:

| Полимер | Молекулярный вес [17] | | Содержание групп CH_3 на 100 групп CH_2 |
|---------|-----------------------|---------------------------|---|
| | среднечисловой M_n | средневязкостный M_η | |
| А | — | 7 000 | 8,7 |
| Б | — | 7 000 | 6,9 |
| В | 5700 | 10 000 | 6,0 |
| Г | 6700 | 12 000 | 5,6 |
| Д | > 9100 | 21 000 | 3,9 |
| Е | > 9100 | > 21 000 | 3,7 |

Пиролиз проводили при температуре 400° . На рис. 47 показана зависимость скоростей термической деструкции от количества лету-

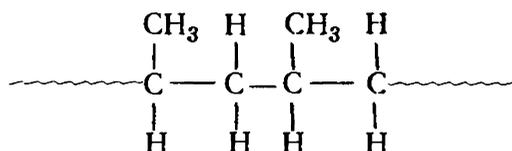


Р и с. 47. Пиролиз линейных сополимеров этилена и пропилена [17].
Соотношение $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$: ○ 8,7; ● 6,9; △ 6,0; ▲ 5,6; □ 3,9; ■ 3,7 (○ полимер А; ● Б; △ В; ▲ Г; □ Д; ■ Е).

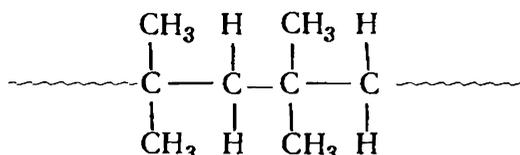
чих. Скорость деструкции увеличивается с уменьшением молекулярного веса исходного полимера и с увеличением количества групп CH_3 в полимерной цепи.

ПОЛИПРОПИЛЕН И ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

В связи с тем что в полипропилене каждый второй углеродный



атом основной цепи третичный, все углерод-углеродные связи в этом полимере менее прочны, чем в полиэтилене, у которого либо вовсе нет третичных атомов, либо их немного (за счет присутствия в боковых ветвях случайно расположенных групп CH_3). В полиизобутилене



где каждый второй атом углерода является четвертичным, углерод-углеродные связи основной цепи еще менее прочны, чем в полипропилене.

Термическую стабильность этих двух полимеров [9, 13] изучали с помощью высоковакуумной установки, показанной на рис. 1 и 2 в гл. II. Полипропилен получали фракционированием низкомолекулярного исходного продукта (мол. вес 5000). Образец полимера весом 90 г переосаждали из бензольного раствора, осадителем служил ацетон. В результате шестикратного переосаждения было выделено 6 г наиболее высокомолекулярного продукта. Для оценки термической деструкции полиизобутилена были взяты промышленные образцы полимера. Их растворяли в бензоле и высаживали метанолом. Операция высаживания повторялась дважды, остаток метанола в полимерном образце удаляли испарением.

Пиролиз этих двух полимеров проводили в вакууме. Летучие продукты пиролиза собирали при температуре жидкого азота, и путем молекулярной дистилляции разделили на две фракции, подобно тому как это делали при пиролизе полиэтилена и полиметилена. Условия пиролиза и фракционное распределение продуктов термической деструкции приведены в табл. 55. Сравнивая количество летучих при соответствующих температурах, мы обнаружили, что полиизобутилен значительно менее стабилен, чем полипропилен. Что же касается фракционного распределения, то фракция

ТАБЛИЦА 55

Пиролиз полипропилена и полиизобутилена ^а [9, 13]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Выделено, % от суммы летучих | | |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|--|-----------------|-------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₁₀₀ |
| Полипропилен | | | | | |
| 1 | 328 | 8,2 | 82,3 | 17,7 | — |
| 2 | 374 | 28,6 | 85,2 | 14,8 | — |
| 3 | 380 | 41,5 | 86,0 | 14,0 | — |
| 4 | 384 | 46,1 | 85,5 | 14,5 | — |
| 5 | 393 | 63,2 | 86,0 | 14,0 | — |
| 6 | 395 | 70,8 | 88,7 | 11,3 | — |
| 7 | 400 | 86,8 | 88,5 | 11,5 | — |
| 8 | 410 | 96,4 | 88,4 | 11,6 | — |
| | | | Среднее | 13,7 | |
| Полиизобутилен | | | | | |
| 1 | 288 | 2,8 | 85,8 | 14,2 | 0 |
| 2 | 319 | 17,0 | 66,5 | 33,5 | Следы |
| 3 | 336 | 35,7 | 70,9 | 28,9 | 0,20 |
| 4 | 337 | 34,8 | 69,9 | 29,9 | 0,23 |
| 5 | 353 | 79,3 | 66,0 | 33,8 | 0,15 |
| 6 | 376 | 99,2 | 66,6 | 31,2 | 0,20 |
| 7 | 376 | 99,7 | 79,5 | 20,3 | 0,22 |
| 8 | 376 | 99,9 | 69,5 | 30,3 | 0,19 |
| 9 | 377 | 99,6 | 68,7 | 31,1 | 0,22 |
| 10 | 377 | 99,5 | 71,2 | 28,6 | 0,23 |
| 11 | 382 | 99,6 | 64,9 | 32,9 | 0,22 |
| 12 | 390 | 99,7 | 69,2 | 30,6 | 0,25 |
| 13 | 393 | 99,9 | 69,1 | 30,7 | 0,22 |
| 14 | 425 | 99,8 | 69,1 | 34,9 | 0,22 |
| 15 | 425 | 100,0 | 67,0 | 32,8 | 0,22 |
| | | | Среднее из всех опытов, кроме 1 и 2 | 30,5 | 0,21 |

^а Длительность каждого опыта 30 мин.

V_{25} , содержащая мономер и другие осколки аналогичного размера в случае полиизобутилена, оказалась в 2,2 раза большей, чем при пиролизе полипропилена. Газообразная фракция V_{-190} в полипропиленовом пиролизате содержится лишь в виде следов и не приведена в табл. 55, тогда как в случае полиизобутилена она составляет в среднем 0,21% от общего количества летучих.

Фракция V_{25} оказалась слишком сложной для точного масс-спектрометрического анализа, поэтому ее разделили молекулярной перегонкой на две фракции V_{25} и V_{-80} . Соотношение $V_{25} : V_{-80}$ для полипропилена оказалось равным 75 : 25, а для полиизобутилена — равным 30 : 70. В табл. 56 приведен масс-спектрометри-

ТАБЛИЦА 56

Масс-спектрометрический анализ фракции V_{-80} ,
полученной при пиролизе полипропилена [9]

| Компоненты | Температура пиролиза, °C | | | Средний мол. % | Среднее от общего вес. % |
|------------|--------------------------|--------|--------|-------------------|-----------------------------|
| | 380 | 395 | 410 | | |
| | мол. % | мол. % | мол. % | | |
| Ацетилен | — | — | 1,0 | 0,3 | 0,004 |
| Этилен | 5,4 | 6,1 | 1,0 | 4,1 | 0,060 |
| Этан | 3,4 | 1,9 | — | 1,8 | 0,030 |
| Пропадиен | — | 1,4 | 0,7 | 0,7 | 0,013 |
| Пропилен | 11,0 | 2,7 | 7,1 | 6,9 | 0,170 |
| Бутадиен | 0,9 | 1,1 | 0,5 | 0,8 | 0,024 |
| Бутен | 22,1 | 9,2 | 18,5 | 16,8 | 0,589 |
| Бутан | 13,1 | 12,7 | 12,7 | 12,8 | 0,380 |
| Изопрен | — | — | 0,8 | 0,3 | 0,010 |
| Пентадиен | 0,7 | 0,8 | 2,4 | 1,3 | 0,047 |
| Пентен | 20,3 | 25,1 | 13,6 | 19,7 | 0,668 |
| Пентан | 2,1 | 18,9 | 12,5 | 11,2 | 0,420 |
| Гексадиен | 3,7 | 2,8 | 0,3 | 2,3 | 0,100 |
| Гексен | 4,8 | 9,5 | 18,8 | 11,0 | 0,470 |
| Гексан | 7,7 | 7,2 | 6,0 | 7,0 | 0,320 |
| Бензол | 4,2 | 0,6 | 4,1 | 3,0 | 0,124 |
| Итого | | | | | 3,429 |

ческий анализ фракции полипропилена V_{-80} . Результаты совместного анализа фракций V_{-80} и V_{-190} , полученных при пиролизе полиизобутилена, показаны в табл. 57. Выход мономеров (про-

ТАБЛИЦА 57

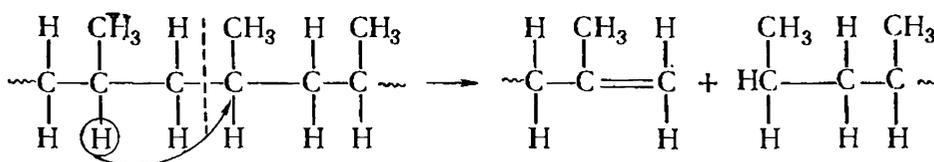
Масс-спектрометрический анализ объединенных фракций V₋₈₀ и V₋₁₉₀, полученных в результате пиролиза полнизобутилена в вакууме [13]

| № опыта ^a | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Выделено. % от суммы летучих | | | | |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|----------|---------|-----------|-------|
| | | | изобутен | изобутан | пентены | неопентан | метан |
| 3 | 336 | 35,7 | 17,9 | 0,3 | 0,1 | 2,0 | 0,2 |
| 4 | 337 | 34,8 | 18,3 | 0,3 | 0,2 | 2,2 | 0,2 |
| 7 | 376 | 99,7 | 12,9 | 0,3 | 0 | 0,8 | 0,2 |
| 9 | 377 | 99,6 | 19,7 | 0,4 | 0,1 | 1,5 | 0,2 |
| 10 | 377 | 99,5 | 18,6 | 0,3 | 0 | 1,4 | 0,2 |
| 12 | 390 | 99,7 | 19,8 | 0,4 | 0 | 1,5 | 0,2 |
| 13 | 393 | 99,9 | 19,7 | 0,4 | 0,2 | 1,4 | 0,2 |
| Среднее | | | 18,1 | | | | |

^a Номера опытов те же, что и в табл. 55.

пилена и изобутилена) составляет 0,17 и 18,1% от всего количества летучих. Средний молекулярный вес фракций V_{пир}, выделенных при пиролизе полипропилена и полиизобутилена, оказался равным 854 и 543 соответственно.

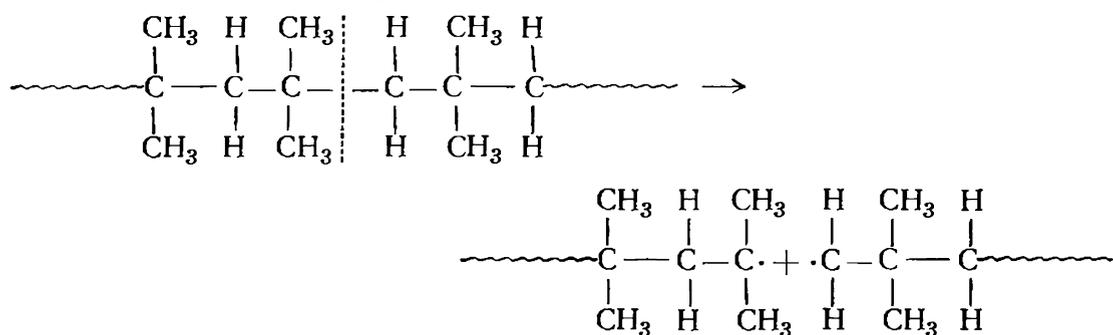
Согласно принятому механизму термической деструкции, термический разрыв углерод-углеродной связи полимерной цепи сопровождается переносом атома водорода к месту разрыва, разложение полипропилена и полиизобутилена можно представить следующим



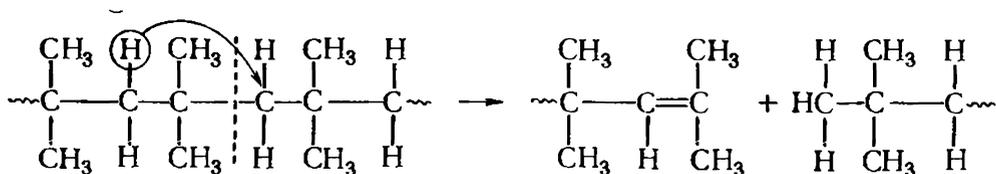
образом. В полипропилене атом водорода при третичном углеродном атоме более реакционноспособен и отрывается значительно легче, чем атом водорода при вторичном углеродном атоме. Группа CH₃ мала по размерам и не создает сколько-нибудь заметных препятствий переносу атома водорода. В результате всего этого разрыв углерод-углеродных связей цепи протекает преимущественно с переносом атома водорода. Другой путь разрыва углерод-углеродных связей, приводящий к образованию свободных радикалов, в случае полипропилена и полиизобутилена наблюдается очень редко; так что выход мономера в результате пиролиза этих полимеров неам-

ного превышает выход его при пиролизе полиэтилена или полиметилена.

С полиизобутиленом дело обстоит совершенно иначе. Здесь, как указывалось выше, каждый второй углеродный атом цепи является четвертичным и не несет подвижных атомов водорода. Кроме того, присутствие двух метильных групп при каждом втором углеродном атоме создает пространственные затруднения для отрыва и переноса атомов водорода. В результате большое число разрывов углерод-углеродных связей полимерной цепи приводит к появлению свободных макрорадикалов, которые в свою очередь распадаются по цепному механизму с образованием мономера:



Однако все же значительная часть разрывов углерод-углеродных связей происходит с переносом атома водорода и приводит к образованию фракций V_{25} и $V_{\text{пир}}$, имеющих насыщенные и ненасыщенные группировки на концах цепи:



Изучение пиролиза полипропилена и полиизобутилена при температурах до 1200° проводили [18] в вакуумном приборе, показанном на рис. 3 и 4. Используемый полипропилен имел вид тонкого белого порошка, средний молекулярный вес его колебался от 50 000 до 100 000. Для исследования термической деструкции полиизобутилена был выбран чистый образец полимера, который ранее использовался Национальным бюро стандартов США в качестве стандартного полимера при измерениях вязкости; молекулярный вес был равен 1 560 000 (по методу светорассеяния). Методика исследования пиролиза полимеров при высоких температурах указана в гл. II. В табл. 58 и 59 приведено распределение продуктов пиролиза полипропилена и полиизобутилена. При температурах ниже 500° газообразные продукты (фракция V_{-190}) в случае полипропилена образуются лишь в виде следов, а в случае полиизобути-

лена — в ничтожном количестве. Количество газообразных продуктов V_{-190} становится ощутимым при более высоких температурах, особенно при 1200° . Подобным образом с повышением температуры пиролиза за счет продуктов, летучих при температуре пиролиза ($V_{\text{пир}}$), увеличивается выход фракции V_{25} .

ТАБЛИЦА 58

Пиролиз полипропилена в вакууме при высоких температурах [18]

| № опыта | Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | Количество летучих, % | Выделено, % от суммы летучих | | |
|---------|--|-----------------------|------------------------------|------------|------------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25}^a | V_{-190} |
| 1 | 400 | 76,5 | 76,7 | 23,3 | Следы |
| 2 | 400 | 82,4 | 79,2 | 20,8 | » |
| 3 | 500 | 99,6 | 82,4 | 17,6 | » |
| 4 | 800 | 100,0 | 29,6 | 70,3 | 0,1 |
| 5 | 1200 | 98,9 | 22,4 | 75,8 | 1,8 |
| 6 | 1200 | 98,9 | 31,7 | 53,7 | 14,6 |

^a Включая фракцию V_{-80} .

ТАБЛИЦА 59

Пиролиз полиизобутилена в вакууме при высоких температурах [18]

| № опыта | Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | Количество летучих, % | Выделено, % от суммы летучих | | |
|---------|--|-----------------------|------------------------------|------------|------------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25}^a | V_{-190} |
| 1 | 400 | 99,3 | 53,3 | 46,7 | 0 |
| 2 | 400 | 98,6 | 57,5 | 42,5 | 0 |
| 3 | 500 | 99,4 | 51,1 | 47,8 | 1,1 |
| 4 | 500 | 99,4 | 52,1 | 46,9 | 1,0 |
| 5 | 800 | 99,6 | 3,6 | 94,8 | 1,6 |
| 6 | 800 | 99,2 | 3,1 | 94,5 | 2,4 |
| 7 | 1200 | 98,6 | 14,7 | 66,8 | 18,5 |
| 8 | 1200 | 94,5 | 7,6 | 73,3 | 19,1 |

^a Включая фракцию V_{-80} .

Результаты масс-спектрометрического анализа фракции V_{25} , полученной при термической деструкции полипропилена, приведены в табл. 60, а в табл. 61 показаны результаты анализа фракций

ТАБЛИЦА 60

Состав летучих, полученных при пиролизе полипропилена в вакууме при высоких температурах [18]

| Компоненты ^а | Температура пиролиза, °С | 400 | | 500 | 800 | 1200 | |
|---------------------------------|--------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | № опыта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| H ₂ | | — | — | — | 0,1 | 0,1 | 0,4 |
| CH ₄ | | 0,1 | 0,1 | — | 0,4 | 2,6 | 9,6 |
| C ₂ H ₂ | | 0,1 | 0,1 | — | 0,3 | 6,3 | 4,3 |
| C ₂ H ₄ | | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 6,0 | 13,1 | 19,0 |
| C ₂ H ₆ | | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 1,0 | 0,9 |
| C ₃ H ₄ | | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 3,4 | 8,5 | 6,5 |
| C ₃ H ₆ | | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 17,9 | 18,4 | 12,6 |
| C ₃ H ₈ | | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 2,3 | 1,9 | 0,6 |
| C ₄ H ₄ | | — | — | — | 0,7 | 2,3 | 2,4 |
| C ₄ H ₆ | | — | — | — | 3,0 | 5,1 | 4,1 |
| C ₄ H ₈ | | 2,5 | 1,7 | 0,6 | 12,4 | 8,1 | 2,9 |
| C ₄ H ₁₀ | | 1,8 | 1,3 | 0,7 | 1,3 | 0,5 | — |
| C ₅ H ₆ | | — | — | — | 0,5 | 0,8 | 1,0 |
| C ₅ H ₈ | | 0,8 | 0,6 | 0,6 | 3,0 | 2,1 | 0,8 |
| C ₅ H ₁₀ | | 3,3 | 3,8 | 2,0 | 10,2 | 4,1 | 0,3 |
| C ₅ H ₁₂ | | 3,1 | 2,2 | 3,0 | 1,9 | — | — |
| C ₆ H ₆ | | — | — | — | — | 1,6 | 2,9 |
| C ₆ H ₁₀ | | 0,7 | 0,5 | 0,7 | 1,7 | 0,7 | — |
| C ₆ H ₁₂ | | 4,0 | 3,7 | 3,0 | 4,6 | 0,4 | — |
| C ₆ H ₁₄ | | 0,2 | 1,4 | 1,9 | — | — | — |
| C ₈ H ₁₆ | | 2,2 | 1,8 | 1,0 | — | — | — |
| C ₉ H ₁₈ | | 2,1 | 1,5 | 1,4 | — | — | — |
| C ₁₀ H ₂₀ | | — | — | 0,7 | — | — | — |
| V _{пир} | | 76,7 | 79,2 | 82,4 | 29,6 | 22,4 | 31,7 |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Содержание компонентов дано в вес.% от суммы летучих.

V₂₅ и V₋₁₉₀, выделенной при пиролизе полиизобутилена. В составе летучих продуктов пиролиза обоих полимеров, особенно если

¹ Фракция V₂₅ была предварительно разделена на две части: V₂₅ и V₋₅₀, но в таблице приведены результаты суммарного анализа фракции.

ТАБЛИЦА 61

Состав летучих при пиролизе полиизобутилена в вакууме при высоких температурах [18]

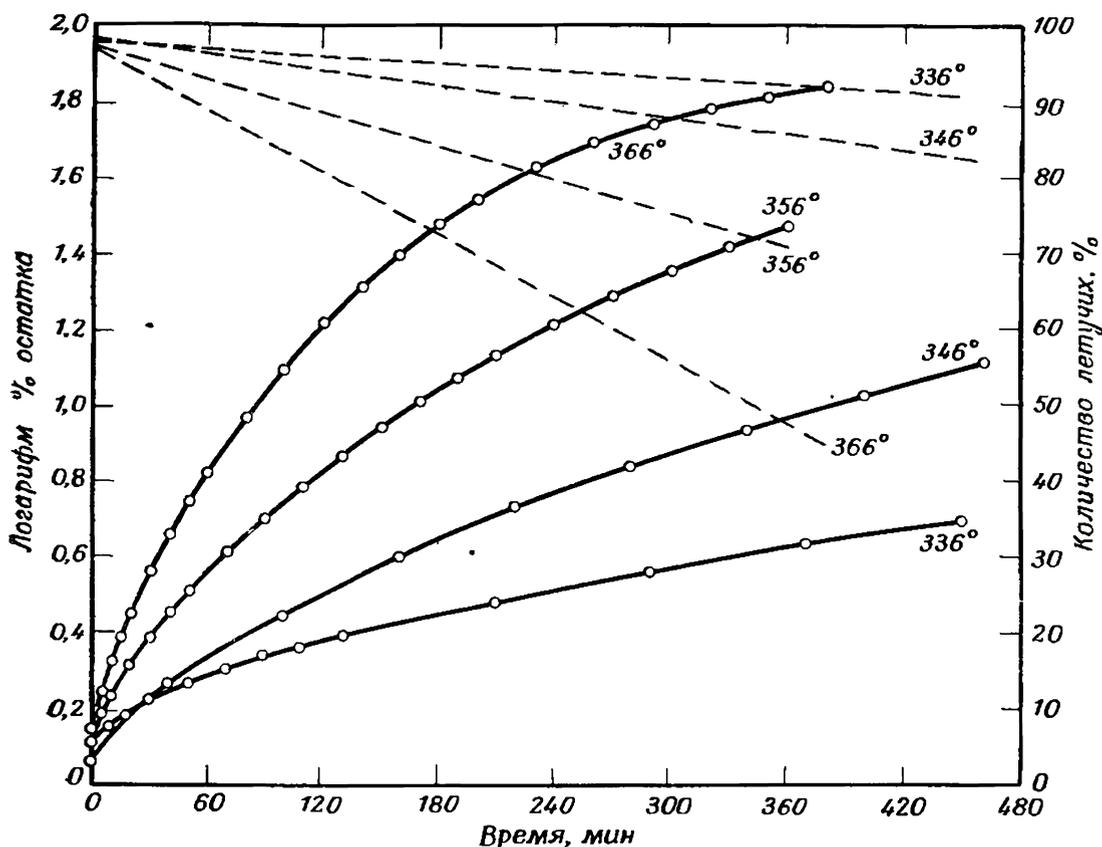
| Компоненты ^a | Температура пиролиза, °С | 400 | | 500 | | 800 | | 1200 | |
|--------------------------------|--------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | № опыта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| H ₂ | | — | — | — | — | — | — | 2,7 | 1,6 |
| CH ₄ | | — | — | — | — | 1,2 | — | 17,6 | 10,1 |
| C ₂ H ₂ | | — | — | — | — | 0,8 | 1,1 | 6,8 | 7,3 |
| C ₂ H ₄ | | — | — | 0,9 | 0,6 | 2,7 | 5,0 | 9,6 | 13,6 |
| C ₂ H ₆ | | — | — | — | — | — | — | 1,6 | 1,2 |
| C ₃ H ₄ | | 0,5 | — | 1,1 | 1,6 | 3,0 | 5,4 | 14,9 | 16,5 |
| C ₃ H ₆ | | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 1,0 |
| C ₃ H ₈ | | — | — | 0,7 | 1,3 | — | — | 4,8 | 4,4 |
| C ₄ H ₄ | | — | — | — | — | 2,1 | 1,3 | 4,5 | 4,2 |
| C ₄ H ₆ | | — | — | — | — | — | 0,7 | 4,5 | 5,9 |
| C ₄ H ₈ | | 35,6 | 31,5 | 38,0 | 34,9 | 72,7 | 65,3 | 10,6 | 15,3 |
| C ₄ H ₁₀ | | 0,7 | 0,7 | — | — | — | — | — | — |
| C ₅ H ₆ | | — | — | — | — | — | 0,5 | 1,0 | 1,9 |
| C ₅ H ₈ | | — | — | 0,7 | — | — | — | 0,7 | 2,4 |
| C ₅ H ₁₀ | | — | — | — | — | 5,7 | 1,7 | — | 1,1 |
| C ₆ и выше | | 9,9 | 10,3 | 7,4 | 9,5 | 8,2 | 15,9 | 5,1 | 5,9 |
| V _{пир} | | 53,3 | 57,5 | 51,2 | 52,1 | 3,6 | 3,1 | 14,7 | 7,6 |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^a Содержание компонентов дано в вес.% от суммы летучих.

температура пиролиза составляет ~1200°, содержится существенное количество мономеров и заметные количества газов: H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ и C₃H₄. Весьма вероятно, что в горячей зоне печи происходит крекинг образующихся в начале пиролиза более крупных фрагментов цепи.

Скорость термической деструкции полипропилена и полиизобутилена была определена [9] по убыли веса образца полимера. Для этой цели использовались пружинные термовесы с вольфрамовой пружиной (см. рис. 8).

При исследовании скорости термической деструкции и продуктов пиролиза использовались образцы полимера одинаковой степени чистоты. На рис. 48 и 49 показана суммарная потеря веса за счет образования летучих продуктов в зависимости от продолжи-



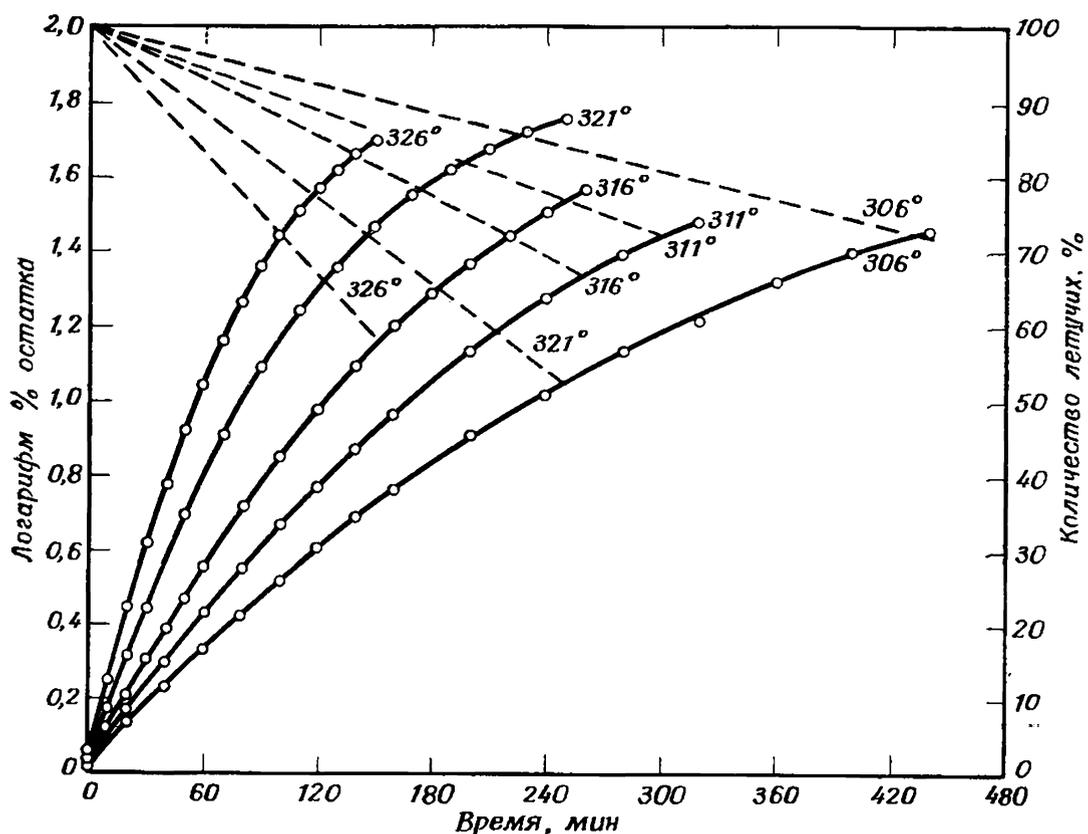
Р и с. 48. Скорости деструкции полипропилена [9].

— количество летучих, выделяющихся во время пиролиза, % от веса образца;
 - - - логарифм % остатка.

тельности пиролиза соответственно для полипропилена и полиизобутилена (сплошные линии). Пунктирными линиями обозначены логарифмы процента остатка (так же, как функция времени). Как указывалось в начале этой главы и в гл. I, наклон этих кривых характеризует скорость деструкции. Если реакция имеет первый порядок, то зависимость выражается прямой линией.

В табл. 62 указаны условия проведения эксперимента и результаты определения скорости деструкции. В этой таблице приводится так называемый t -интервал, т. е. время в минутах от начала пиролиза до того момента, после которого кривая скорости приобретает линейность. Этот интервал соответствует начальной стадии деструкции полимеров. Константы скорости вычислены по наклону кривых. Вычисленные на основе данных по скоростям реакций величины энергий активации для полипропилена и полиизобутилена оказались равными 58 и 49 ккал/моль соответственно.

Моисеев и соавт. [19] изучали кинетику термической деструкции полипропилена в интервале температур 320—421°. Молекулярный вес исходного полимера был равен 175 000. Пиролиз проводили



Р и с. 49. Скорости деструкции полиизобутилена [9].

— количество летучих, выделяющихся во время пиролиза, % от веса образца; — — — логарифм % остатка.

в вакууме на установке, подобной показанной на рис. 3. Газообразные продукты анализировались хроматографическим методом. Они, как было установлено, в основном содержали C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} и C_5H_{12} . Выход мономера оказался значительно большим, чем в аналогичных опытах Мадорского и сотрудников. Моисеев и соавторы обнаружили, что добавка 2,2-ди-*n*-оксифенилпропана ингибирует термическую деструкцию полипропилена. Так, скорость деструкции, определенная по убыли веса, уменьшалась в пропорции 10 : 4 : 3 : 1 при содержании ингибитора в исходном образце полипропилена соответственно 0, 1, 3 и 5 вес. %. Установлено, что энергия активации термической деструкции полипропилена составляет 55 ккал/моль.

В табл. 63 приведены все упомянутые в этой главе величины энергии активации термической деструкции полимеров.

Мак-Интайр и сотр. [20] пытались оценить влияние молекулярного веса и молекулярно-вещного распределения на кинетику термической деструкции полиизобутилена. Они испытали несколько фракций и несколько нефракционированных образцов полимера с высоким и низким значениями молекулярного веса. Использован-

ТАБЛИЦА 62

Скорости термической деструкции полипропилена и полиизобутилена [9]

| Температура пироллиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | <i>t</i> -Интервал ^а , мин | Скорость деструкции, %/мин |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| Полипропилен | | | | |
| 336 | 450 | 34,9 | 80 | 0,069 |
| 346 | 460 | 55,4 | 80 | 0,158 |
| 356 | 360 | 73,6 | 40 | 0,338 |
| 366 | 380 | 92,0 | 20 | 0,666 |
| Полиизобутилен | | | | |
| 306 | 440 | 72,6 | 0 | 0,268 |
| 311 | 320 | 74,2 | 80 | 0,431 |
| 316 | 260 | 78,4 | 80 | 0,612 |
| 321 | 250 | 87,8 | 0 | 0,869 |
| 326 | 150 | 85,1 | 30 | 1,278 |

^а *t*-Интервал — это время от начала пироллиза до того, момента, когда кривая скорости приобретает линейность.

ТАБЛИЦА 63

Энергии активации ($-E$) термической деструкции полиолефинов

| Полимер | Молекулярный вес | $-E$, ккал/моль | Исследователь |
|--------------------------|------------------|------------------|---------------|
| Полиметилен | | 72 | Мадорский |
| Разветвленный полиэтилен | | 64 | » |
| Полиэтилен | 20 000 | 63 | » |
| Полиэтилен | 23 000 | 61,1 | Еллинек |
| Полиэтилен | 16 000 | 52,6 | » |
| Полиэтилен | 11 000 | 26,0 | » |
| Полипропилен | | 58 | Мадорский |
| Полипропилен | 175 000 | 55 | Монсеев |
| Полиизобутилен | 1 500 000 | 49 | Мадорский |

ный в этих исследованиях высокомолекулярный полиизобутилен был получен полимеризацией мономера в присутствии трехфтористого бора в качестве инициатора. Для получения узких фракций

полимер растворяли в бензоле и *n*-гептане, а в качестве осадителя применяли ацетон. Низкомолекулярный полиизобутилен фракционировали дробным осаждением полимера ацетоном из бензольного раствора. В табл. 64 приведены средневязкостные молекулярные

ТАБЛИЦА 64

Молекулярные веса образцов полиизобутилена, использованных при пиролизе [20]

| Образец | Характеристика образца | Средневязкостный молекулярный вес |
|---------|----------------------------|-----------------------------------|
| H | Нефракционированный | 1 800 000 |
| H-1 | Высокомолекулярная фракция | 4 800 000 |
| H-2 | Средняя фракция | 1 980 000 |
| H-3 | Низкомолекулярная фракция | 700 000 |
| L | Нефракционированный | 49 000 |
| L-1 | Высокомолекулярная фракция | 234 000 |
| L-2 | Средняя фракция | 44 200 |
| L-3 | Низкомолекулярная фракция | 24 500 |

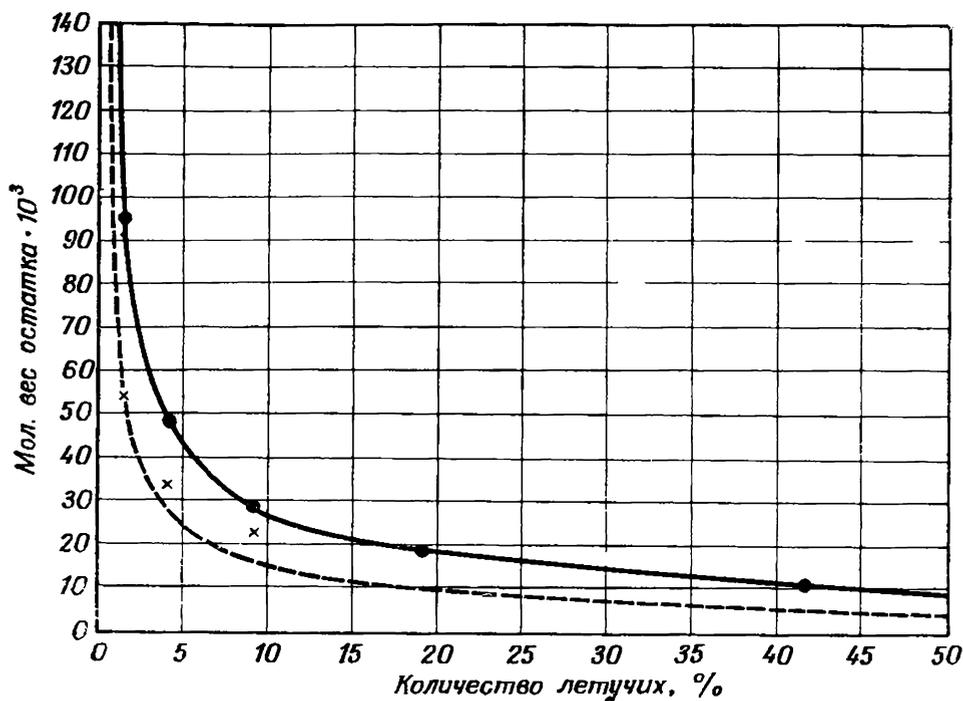
веса образцов нефракционированного полиизобутилена и его отдельных фракций.

Пять образцов фракции H-2 полиизобутилена нагревали в вакууме при температуре 300° в течение различного времени с тем, чтобы определить зависимость молекулярного веса полимерного остатка от степени конверсии полимера. Пиролиз проводили в приборе, показанном на рис. 3. Молекулярный вес остатка определяли вискозиметрическим и осмометрическим методами. Результаты исследования показаны в табл. 65 и на рис. 50, где сплошной кривой и пун-

ТАБЛИЦА 65

Изменение молекулярного веса (M) фракции H-2 полиизобутилена в ходе деструкции при 300° [20]

| Длительность пиролиза, мин | Количество летучих, % | M_{η} | $M_{осм}$ | $M_{\eta}/M_{осм}$ |
|----------------------------|-----------------------|------------|-----------|--------------------|
| 24 | 1,5 | 95 000 | 54 800 | 1,73 |
| 70 | 4,2 | 48 100 | 33 800 | 1,42 |
| 135 | 9,1 | 29 000 | 22 900 | 1,27 |
| 260 | 19,2 | 19 000 | — | — |
| 660 | 42,0 | 11 400 | — | — |



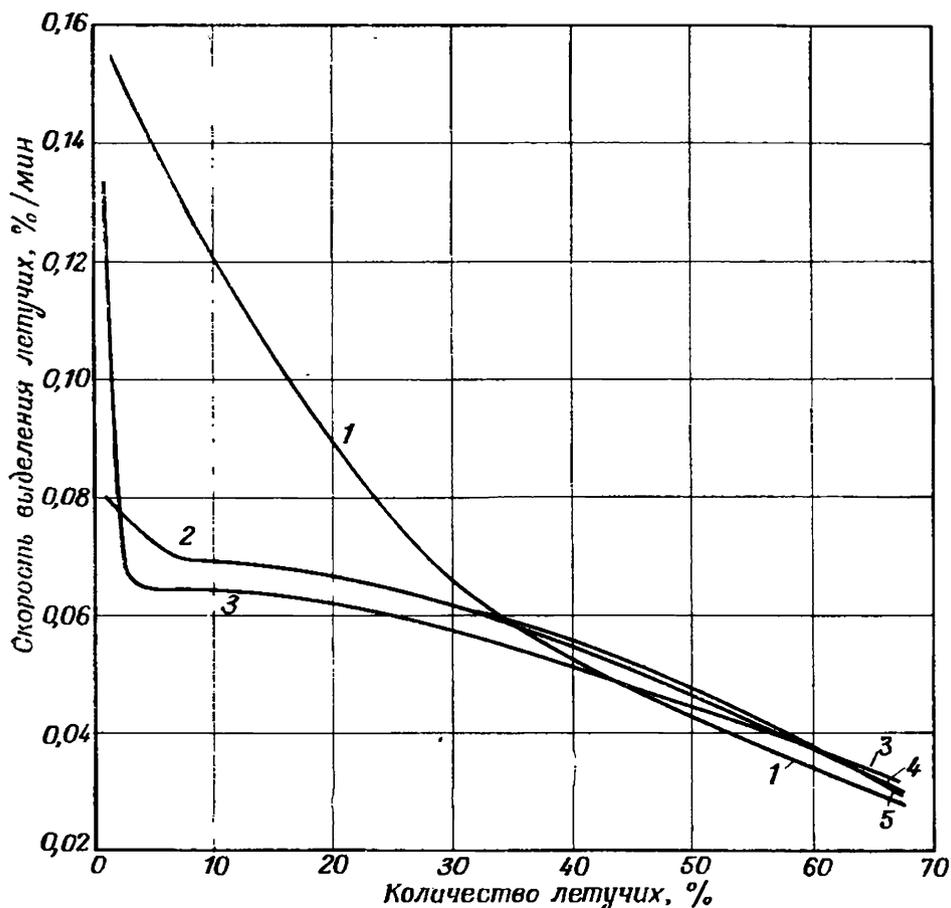
Р и с. 50. Изменение молекулярного веса полиизобутилена в ходе деструкции [20].

———— по данным вискозиметрии; - - - - по данным осмометрии.

ктиром обозначены результаты вискозиметрических и осмометрических определений соответственно.

Если молекулярный вес остатка ниже 20 000, то измерить осмотическое давление не удастся: проникновение полимера сквозь полупроницаемую мембрану приводит к неустойчивости (нестабильности) осмотического давления. Поэтому осмометрическая кривая для молекулярных весов ниже 20 000 носит оценочный (приближенный) характер. Как следует из табл. 65 и рис. 50, молекулярный вес полиизобутилена очень резко падает от 1 980 000 до ~ 25 000 во время начального периода деструкции до достижения 10%-ной потери веса. После этого уменьшение молекулярного веса происходит значительно медленнее.

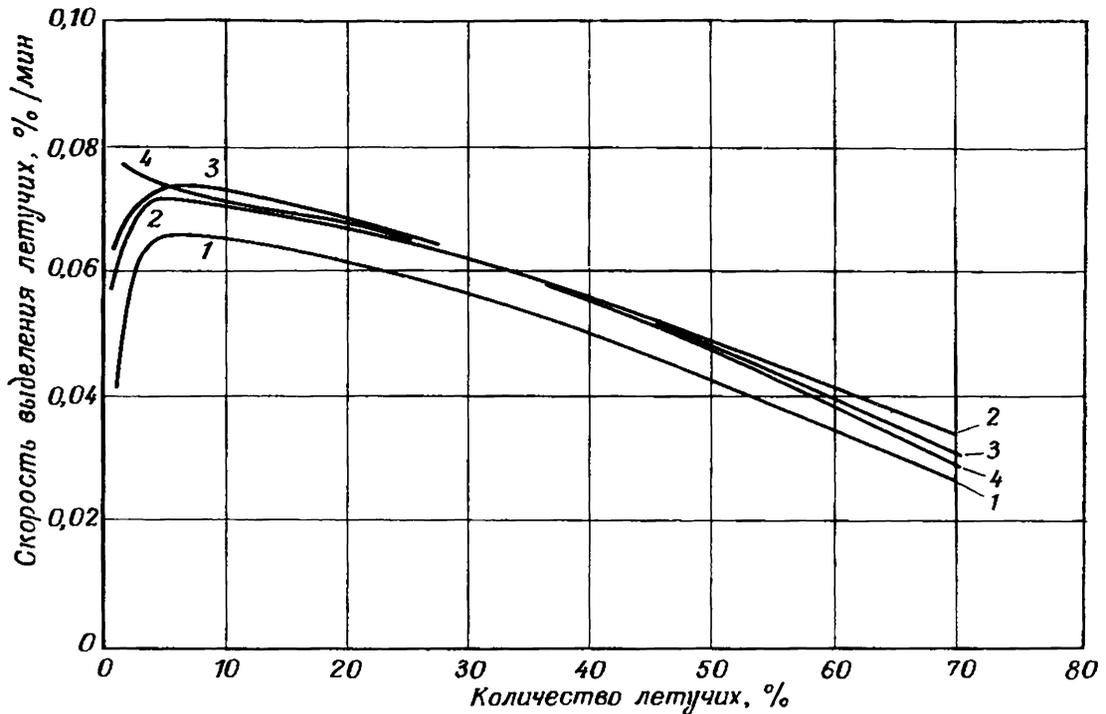
Скорость деструкции измеряли на вакуумных электронных весах (см. рис. 8,II и 8,III.). Для каждого образца полимера, приведенного в табл. 64, было сделано по одному определению при температуре 298,5°. На рис. 51 приведены полученные для низкомолекулярных образцов кривые скорости выделения летучих (в %/мин). Аналогичные результаты для высокомолекулярных образцов полиизобутилена показаны на рис. 52. Все результаты опытов по определению скорости термической деструкции полиизобутилена сведены в табл. 66.



Р и с. 51. Скорости термической деструкции низкомолекулярного полиизобутилена при $298,5^\circ$ [20].

Образцы полиизобутилена: 1 — L-3; 2 — L-1, L-2; 3 — L; 4 — L-1; 5 — L-2.

Для высокомолекулярных образцов полимера характерны максимумы на кривых скорости деструкции с величинами скорости от 0,065 до 0,075 %/мин. Кривые скорости деструкции низкомолекулярных образцов указывают на высокую начальную скорость деструкции; после выделения 5% летучих на кривых, полученных для образцов L, L-1 и L-2, наблюдается участок медленного изменения скорости (плато). Величины скоростей, приведенные в табл. 66, соответствуют максимальным значениям, найденным для образцов серии Н (высокомолекулярные образцы), и тем величинам скорости, которые отвечают плоской части кривых образцов серии L (низкомолекулярные образцы). Большие начальные величины скоростей деструкции низкомолекулярных образцов объясняются наличием очень коротких цепей в низкомолекулярных образцах полиизобутилена, в частности во всех образцах серии L. Эти короткие цепи быстро исчезают либо за счет разрывов с образованием моно-



Р и с. 52. Скорости деструкции высокомолекулярных образцов полиизобутилена [20].

Образцы полиизобутилена: 1 — Н-1; 2 — Н-3; 3 — Н-2; 4 — Н.

мерных продуктов, либо за счет собственной летучести. Для образца L-3 за константу скорости принимают то значение, которое соответствует точке пересечения кривой L-3 с остальными кривыми.

ТАБЛИЦА 66

Скорости деструкции полиизобутилена при 298,5° [20]

| Образец | M_{η} | Длительность нагревания, часы | Количество летучих, % | Скорость деструкции, %/мин |
|---------|------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Н | 1 800 000 | 23 | 71,3 | 0,0718 |
| Н-1 | 4 800 000 | 23 | 83,8 | 0,0736 |
| Н-2 | 1 980 000 | 23 | 71,6 | 0,0716 |
| Н-3 | 700 000 | 23 | 71,8 | 0,0622 |
| L | 49 000 | 23 | 68,3 | 0,0650 |
| L-1 | 234 000 | 23 | 70,3 | 0,0698 |
| L-2 | 44 200 | 23 | 69,2 | 0,0698 |
| L-3 | 24 500 | 23 | 71,6 | 0,0635 |

Кривые падение молекулярного веса как функция конверсии полимера (см. рис. 50) сходны с аналогичными результатами, полу-

ченными другими исследователями [12, 15, 16, 21] для других полимеров. Кривые скоростей на рис. 51 и 52 показывают, что в случае высокомолекулярных полимеров молекулярный вес исходного образца или его молекулярно-весовое распределение не оказывает существенного влияния на скорость процесса термической деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rice F. O., Rice K. K., *The Aliphatic Free Radicals*, Baltimore, 1936.
2. Simha R., Wall L. A., *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).
3. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J., *J. Polymer Sci.*, **5**, 615 (1950).
4. Simha R., Wall L. A., Bram J., *J. Chem. Phys.*, **29**, 894 (1958).
5. Jellinek H. H. G., *J. Polymer Sci.*, **3**, 850 (1948).
6. Jellinek H. H. G., *J. Polymer Sci.*, **4**, 13 (1949).
7. Staudinger H., Brunner M. B., Frey K., Garbasch P., Singer R., Werli S., *Ber.*, **62B**, 241 (1929); *Ann.*, **468**, 1 (1935).
8. Staudinger H., Steinhof A., *Ann.*, **511**, 35 (1935).
9. Madorsky S. L., Straus S., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **53**, 361 (1954).
10. Madorsky S. L., *Soc. Plastics Engrs. J.*, **17**, 665 (1961).
11. Oakes W. G., Richards R. B., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2929.
12. Wall L. A., Madorsky S. L., Brown D. W., Straus S., Simha R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3430 (1954).
13. Madorsky S. L., Straus S., Thompson D., Williamson L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **42**, 499 (1949).
14. Madorsky S. L., Straus S., *Soc. Chem. Ind.*, № 13, 60 (1961).
15. Madorsky S. L., *J. Polymer Sci.*, **9**, 133 (1952).
16. Madorsky S. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **62**, 219 (1959).
17. Wall L. A., Straus S., *J. Polymer Sci.*, **44**, 313 (1960).
18. Straus S., Madorsky S. L., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **66A**, 401 (1962).
19. Моисеев В. Д., Нейман М. Б., Крюкова А. И., *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 1552 (1959).
20. McIntyre D., O'Mara J. H., Straus S., *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **68A**, 153 (1964).
21. Wall L. A., Brown D. W., Hart V. E., *J. Polymer Sci.*, **15**, 157 (1955).

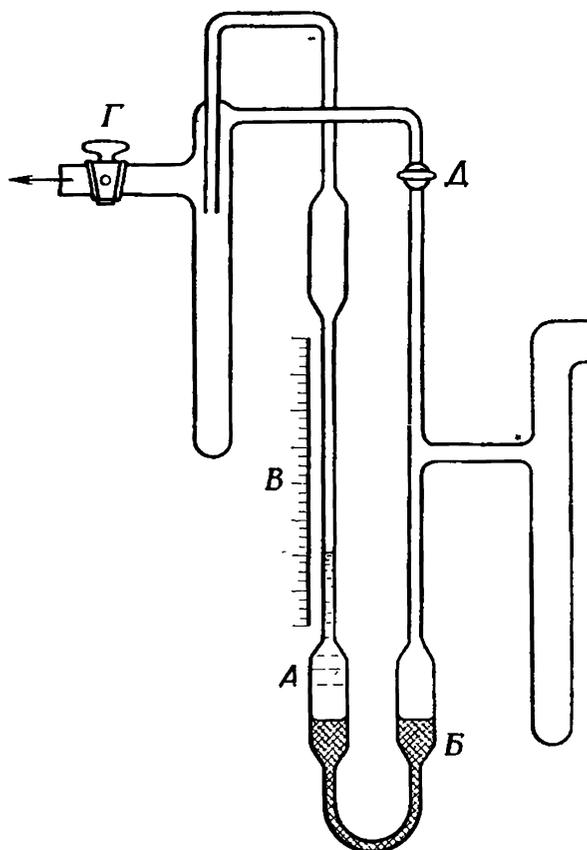
V. ФТОР- И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Соединения, содержащие связи углерод — фтор, как правило, более термостабильны, чем идентичные им соединения, содержащие связи углерод — водород. Вследствие этого фторированные, особенно перфторуглеводородные, полимеры, в общем, более термостабильны по сравнению с соответствующими им углеводородными полимерами. До недавнего времени в научной литературе было мало сообщений о термических свойствах фторированных соединений или полимеров. В 1933 г. Шварц [1] сообщил, что перфторэтан медленно разлагается на светящейся платиновой нити с образованием белого твердого вещества и газообразного продукта, содержащего преимущественно четырехфтористый углерод. Льюис и Нейлор [2] в 1947 г. показали, что политетрафторэтилен разлагается при 600—700° с образованием мономера и относительно небольших количеств октафторциклобутана и гексафторпропена. В 1951 г. появилась работа Роджерса и Кэди [3], а в 1952 г. была опубликована работа Стойненберга и Кэди [4]; эти авторы провели серию опытов по пиролизу гексафторэтана, октафторпропана, декафтор-*n*-бутана, додекафтор-*n*-пентана, декафторциклопентана и тетрафторэтилена. Пиролиз проводился на накаливаемой платиновой проволоке при температурах до 1200°. Продукты деструкции содержали CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 и полимерный остаток $[CF_2]_n$. Начиная с 1953 г. значительная часть исследований по термостабильности фторуглеводородных полимеров проводилась в стенах Национального бюро стандартов США [5—16].

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН (ТЕФЛОН)

Политетрафторэтилен (тефлон), по-видимому, является наиболее термостабильным из всех известных органических полимеров. Исследования [5, 11, 16] термостабильности этого полимера, состава продуктов его деструкции, скорости и энергии активации процесса деполимеризации проводились в интервале температур ~400—1200°. Для изучения пиролиза и определения скоростей деструкции при сравнительно невысоких температурах использовался метод измерения давления. Исследования проводились в приборе, подобном приведенному на рис. 3. Для точного измерения давления

к этому прибору присоединяли комбинированный манометр, схематично показанный на рис. 53. Одно колено (А) манометра заполняли высококипящим силиконовым маслом, а второе (Б) — ртутью. Вдоль колена А, наполненного маслом, устанавливалась шкала (В). Комбинированный манометр предварительно калибровали по манометру Мак-Леода. Снятие показаний производилось с помощью



Р и с. 53. Комбинированный (прецизионный) манометр для изучения скоростей термической деструкции полимеров по методу измерения давления [5].

катетометра с точностью 0,02 мм. Прибор позволял определять изменение давления до 6 мм. Метод измерения давления был выбран по той причине, что при деструкции тефлона, если температура не превышает 800°, преимущественно выделяется тетрафторэтилен C_2F_4 , газообразный при комнатной температуре.

Для исследования брали выпускаемую промышленностью тефлоновую ленту толщиной 0,07 мм. Прибор перед пиролизом образца тщательно эвакуировали и дегазировали, прогревая на пламени горелки. Перед снятием показаний манометр отключали от остальной части прибора поворотом крана Д, а масляное колено манометра, открыв кран Г и соединив с вакуумной линией, откачивали с помощью ртутного диффузионного насоса, заблокированного с мас-

ляным насосом. После замера давления кран Г закрывали, а кран Д открывали. В конце опыта газообразные продукты пиролиза отбирали на масс-спектрометрический анализ, а остаток взвешивали.

В одном из экспериментов образец тефлона весом 100 мг подвергали последовательному четырехстадийному пиролизу; каждая стадия пиролиза продолжалась 60 мин. После завершения каждой стадии отбирали пробу газообразных продуктов для анализа и определяли вес полимерного остатка. Условия эксперимента и полученные результаты приведены в табл. 67. В пиролизатах не

ТАБЛИЦА 67

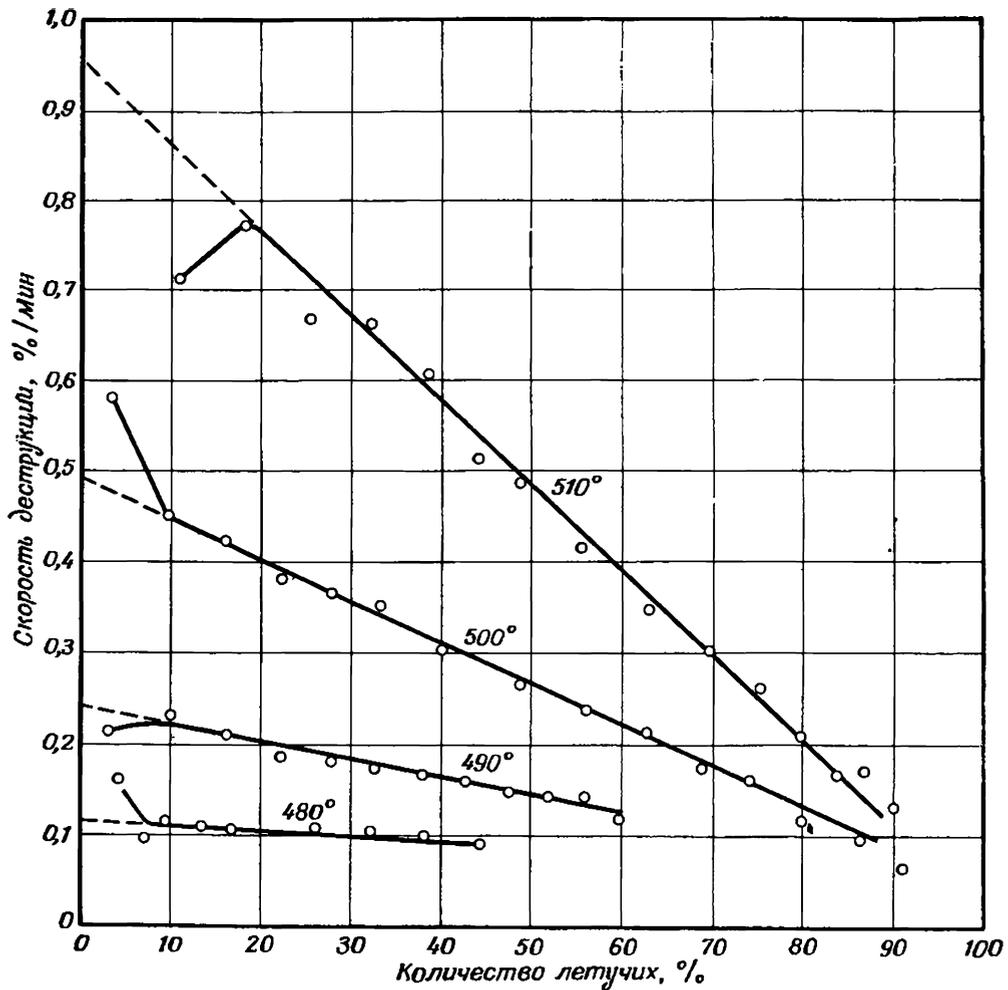
Результаты пиролиза политetraфторэтилена (тефлона) 60-минутными последовательными стадиями [6]

| Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Фракции летучих для каждой стадии, % | | Состав летучих, мол. % | | | | |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|------|
| | | V ₂₅ | V ₋₁₉₀ | C ₂ F ₄ | C ₃ F ₆ | SiF ₄ | CO ₂ | CO |
| 504 | 23,2 | 99,97 | 0,03 | 96,8 | 2,9 | 0 | 0,2 | 0,11 |
| 509 | 47,9 | 99,98 | 0,02 | 96,9 | 2,7 | 0,1 | 0,2 | 0,07 |
| 517 | 71,4 | 99,95 | 0,05 | 96,0 | 3,0 | 0,4 | 0,4 | 0,18 |
| 538 | 93,7 | 99,73 | 0,27 | 86,8 | 6,4 | 3,2 | 2,6 | 1,03 |

оказалось летучей при температуре пиролиза фракции V_{пир}, в них содержались летучая при комнатной температуре фракция V₂₅ и летучая при температуре жидкого азота фракция V₋₁₉₀. В табл. 67 приводятся также данные масс-спектрометрического анализа этих двух фракций вместе. Присутствие небольших количеств четырехфтористого кремния, окиси и двуокиси углерода объясняется взаимодействием образующихся при деструкции фторированных соединений с материалом аппаратуры — стеклом и кварцем — в присутствии следов влаги.

Для оценки влияния воздуха на скорость термической деструкции образцы тефлона нагревали в присутствии воздуха при 400, 425 и 450° и определяли количество образующихся летучих. Оно было примерно таким же, как и при пиролизе в вакууме. Количество летучих при нагревании (до 470°) в воздушной атмосфере оказалось несколько большим, чем при пиролизе в вакууме. Остатки от пиролиза на воздухе в дальнейшем были подвергнуты вакуумному пиролизу. Скорость пиролиза этих продуктов и состав летучих продуктов пиролиза оказались приблизительно такими же, как и у исходного полимера.

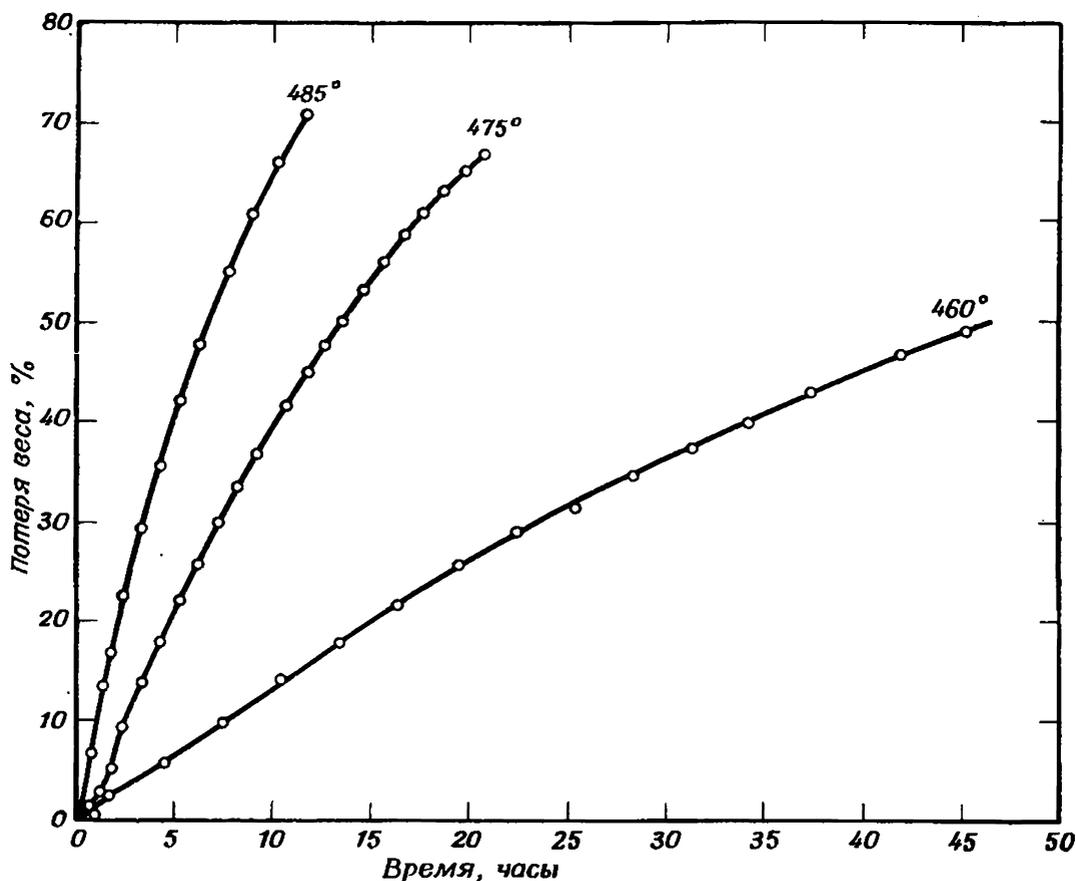
Влияние толщины образца на скорость выделения летучих в вакууме определяли следующим образом. Кубик тефлона со сто-



Р и с. 54. Изменение скорости термической деструкции политетрафторэтилена при различных температурах в зависимости от глубины процесса [5].

роной 1,3 мм выдержали при температуре 514,5° в течение 133 мин. Количество летучих продуктов, выделившихся за это время, составило 78,3%. Скорость пиролиза оказалась такой же, как и при пиролизе пленки в этих же условиях. В другом опыте провели пиролиз при 495° кубика тефлона со стороной 1,9 мм. В начале опыта скорость пиролиза была небольшой, но вскоре она достигла величины, которая была зафиксирована при пиролизе пленки тефлона.

Скорости термической деструкции тефлона измеряли [5] по потере веса образца на вакуумных термовесах с вольфрамовой пружиной (рис. 8, I и 8, II). В этих опытах был использован тот же тефлон, что и в предыдущих. Полученные результаты показаны на рис. 54. Кривые, за исключением начального участка (до потери веса, равной 10—18%), имеют линейный характер. Прямые не экстраполи-

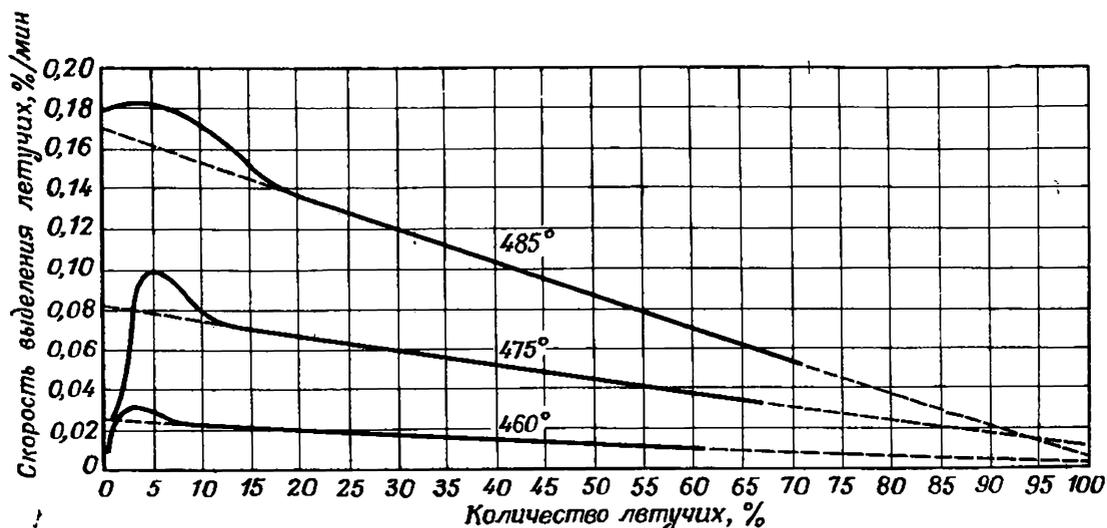


Р и с. 55. Суммарные кривые термической деструкции политетрафторэтилена при невысоких температурах [11].

руются в точку 100%-ной потери веса при нулевой скорости деструкции. Это, в частности, справедливо для пиролиза при 500 и 510°. Реакция, по-видимому, имеет первый порядок.

В другой серии опытов [11] также использовалась тефлоновая пленка, а скорость деструкции была определена в области температур, более низких по сравнению с приведенными на рис. 54. Эти опыты проводили на пружинных термовесах; полученные результаты показаны на рис. 55 и 56. Они подтвердили, что деструкция тефлона идет по реакции первого порядка. Скорости реакции соответствуют точкам пересечения экстраполяционных прямых с осью ординат (рис. 56).

Поскольку термическая деструкция тефлона описывается уравнением первого порядка, зависимость логарифма процента остатка полимера от времени должна иметь вид прямой, тангенс угла наклона которой соответствует константе скорости реакции. Таким образом определяют константу скорости реакции по изменению давления [5]. Пример такой зависимости приводится на рис. 57 для слу-

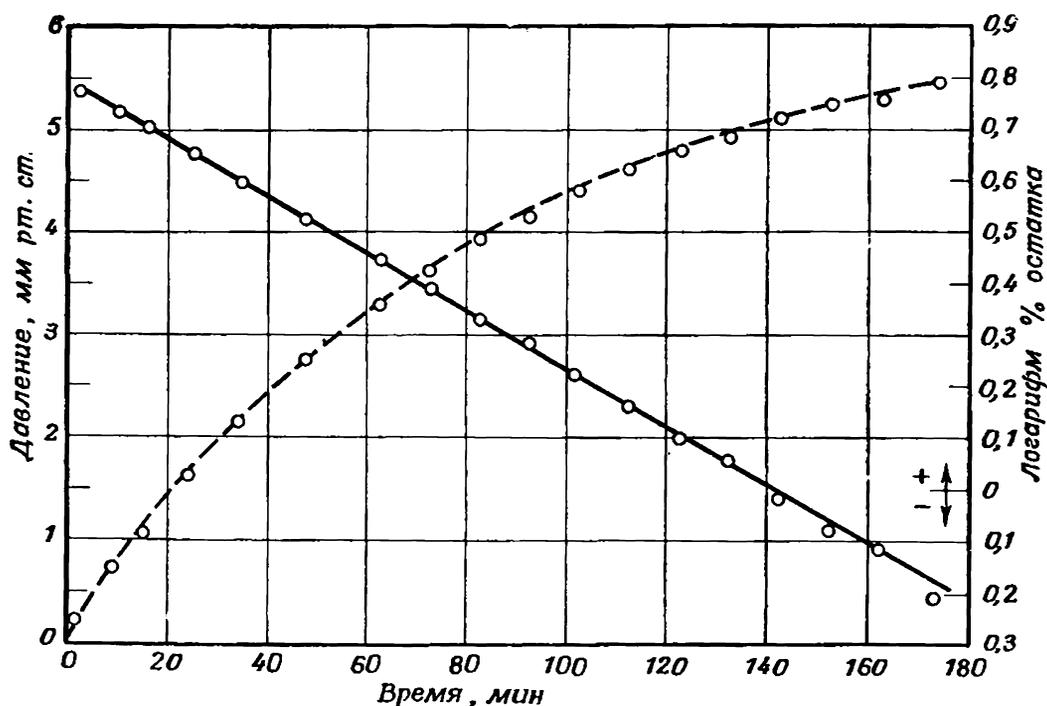


Р и с. 56. Скорости термической деструкции политетрафторэтилена в зависимости от глубины процесса при невысоких температурах [11].

ТАБЛИЦА 68

Скорости термической деструкции политетрафторэтилена (тефлона) в вакууме [5, 11]

| Метод определения | Вес образца, мг | Температура пиролиза, °C | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Начальная скорость деструкции, %/мин |
|--------------------|-----------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Изменение давления | 305,7 | 423,5 | 337 | 0,5 | 0,0015 |
| Изменение давления | 345,3 | 434,5 | 252 | 0,9 | 0,00368 |
| Изменение давления | 99,7 | 450,0 | 332 | 4,4 | 0,0136 |
| Изменение давления | 210,5 | 454,0 | 108 | 1,8 | 0,0170 |
| Потеря веса | 5,0 | 460,0 | 720 | 50 | 0,026 |
| Изменение давления | 57,4 | 474,5 | 82 | 6,4 | 0,0806 |
| Потеря веса | 5,0 | 475,0 | 1320 | 68 | 0,083 |
| Потеря веса | 6,45 | 480,0 | 420 | 46,7 | 0,118 |
| Изменение давления | 49,6 | 480,5 | 142 | 17,6 | 0,1364 |
| Потеря веса | 5,0 | 485,0 | 2820 | 73 | 0,170 |
| Потеря веса | 7,01 | 490,0 | 360 | 61,8 | 0,240 |
| Изменение давления | 140,3 | 496,5 | 56 | 19,6 | 0,3887 |
| Изменение давления | 7,73 | 499,0 | 220 | 63,4 | 0,466 |
| Потеря веса | 7,05 | 500,0 | 445 | 93,1 | 0,490 |
| Потеря веса | 6,93 | 510,0 | 230 | 91,5 | 0,952 |
| Изменение давления | 5,53 | 510,5 | 149 | 76 | 0,956 |
| Изменение давления | 5,25 | 513,0 | 173 | 90,1 | 1,264 |



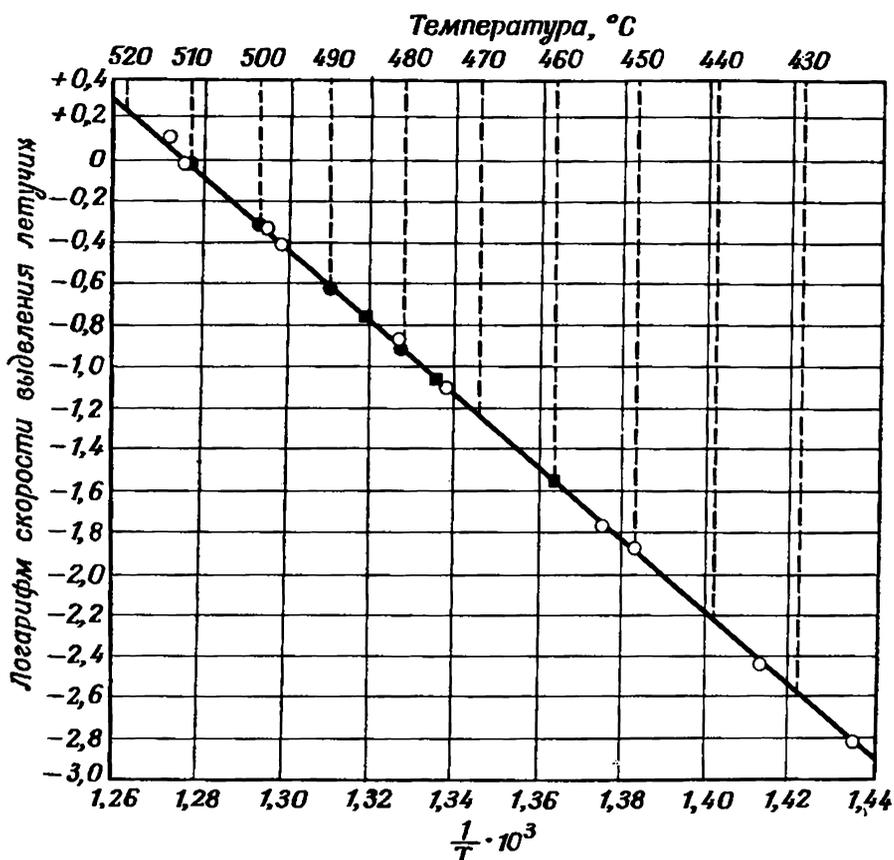
Р и с. 57. Скорости термической деструкции политетрафторэтилена при 513° (по повышению давления в системе) [5].

————— логарифм % остатка; - - - - изменение давления.

чая пиролиза полимера при 513°. В табл. 68 указаны условия эксперимента и величины скоростей деструкции, полученные с использованием метода потери веса образца и метода измерения давления летучих. На основании данных табл. 68 построен график Аррениуса, показанный на рис. 58; по наклону полученной прямой вычислена энергия активации процесса термической деструкции политетрафторэтилена, равная 80,5 ккал/моль.

Почти 100%-ный выход мономера при пиролизе политетрафторэтилена подтверждает принятый механизм термической деструкции полимера. Этот процесс начинается со свободнорадикального инициирования, за которым следует быстрая стадия цепного распада полимера на мономерные звенья от свободнорадикального конца полимерной цепи. При этом осколки величиной более мономера не могут попасть в состав газовой фазы.

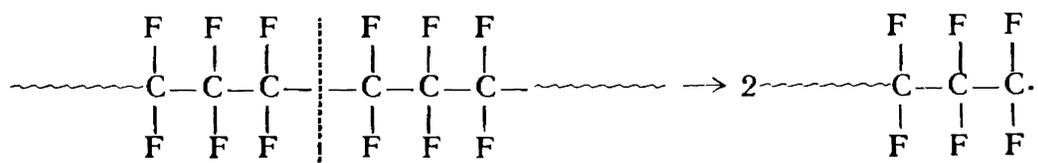
В то время как полиметилен — полимер, содержащий максимальное количество атомов водорода в основной цепи, тефлон является примером полимерной цепи, где атомы водорода полностью отсутствуют. Связь углерод — фтор значительно прочнее связи углерод — водород, поэтому при разрыве цепи не происходит переноса атома фтора. Таким образом, разрыв полимерной цепочки при термической деструкции приводит к появлению двух свободных радика-



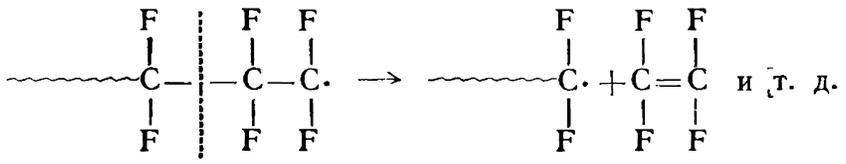
Р и с. 58. Графики Аррениуса для процесса термической деструкции политетрафторэтилена [5].

○ метод измерения давления; ● потеря веса при высоких температурах; ■ потеря веса при невысоких температурах.

лов, способных к цепному распаду с образованием мономера.



и далее



В этом отношении тефлон напоминает поли-α-метилстирол, который также деструктируется исключительно с образованием мономера, но причина образования мономера здесь другая. Наличие одновременно фенильной и метильной групп у каждого второго углеродного атома полимерной цепи поли-α-метилстирола препятствует переносу атома водорода к месту разрыва.

Иницирование процесса деструкции тефлона может произойти за счет термического разрыва углерод-углеродных связей или из-за разрыва каких-нибудь слабых связей в самой макромолекуле или по ее концам. Слабые связи исчезают на первой стадии деструкции. После этого разрывы углерод-углеродных связей цепи происходят главным образом за счет теплового движения макромолекул (если исходный полимер очень чистый, то именно эта стадия деструкции является первой). Эти тепловые разрывы происходят хаотично, по закону случая. Из двух последовательных реакций — реакции разрыва полимерной цепи и реакции цепного распада — первая, по-видимому, протекает значительно медленнее и поэтому определяет скорость всего процесса термической деструкции политетрафторэтилена, подобно тому, как это было показано ранее при обсуждении пиролиза поли- α -метилстирола.

Пиролиз тефлона при температурах до 1200° осуществляли [16] в высокотемпературном вакуумном приборе, показанном на рис. 4. В опытах использовали ленту политетрафторэтилена. В табл. 69

ТАБЛИЦА 69

Пиролиз политетрафторэтилена при высоких температурах в вакууме [16]

| № опыта | Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | Количество летучих, % | Выделено ^a , % от общего количества летучих | |
|---------|--|-----------------------|--|----------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} |
| 1 | 500 | 17,2 | 0 | 100 |
| 2 | 500 | 16,1 | 0 | 100 |
| 3 | 800 | 99,7 | 0 | 100 |
| 4 | 800 | 100 | 1,8 | 98,2 |
| 5 | 1200 | 100 | 11,8 | 88,2 |
| 6 | 1200 | 100 | 15,9 | 84,1 |

^a Фракция V_{-190} содержится лишь в виде следов.

приводится распределение фракций, полученных в результате пиролиза при 500 , 800 и 1200° . При всех этих температурах газообразная фракция V_{-190} содержится лишь в виде следов; фракция $V_{\text{пир}}$ отсутствует в продуктах пиролиза при температуре 500° , но при 1200° появляется в довольно значительном количестве. В табл. 70 показаны результаты масс-спектрометрического анализа фракции V_{25} , летучей при комнатной температуре. С повышением температуры пиролиза до 1200° выход мономера падает до 75 — 81% . Выход

четырефтористого углерода и перфторпропана приблизительно одинаков при всех указанных температурах пиролиза. Появление фракции $V_{\text{пир}}$ при более высоких температурах, в частности при 1200° , происходит преимущественно за счет уменьшения выхода мономера тетрафторэтилена. Это можно объяснить тем, что при более высоких температурах часть цепей испаряется при достижении размеров, соответствующих фракции $V_{\text{пир}}$, не успевая подвергнуться полному цепному распаду, т. е. так же, как объясняется аналогичное явление, наблюдаемое при пиролизе поли- α -метилстирола.

ТАБЛИЦА 70

Состав летучих продуктов пиролиза политетрафторэтилена при высоких температурах в вакууме [16]

| Компоненты ^а | Температура пиролиза, °С | 500 | | 800 | | 1200 | |
|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | № опыта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| HF | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,5 |
| CF ₄ | | 1,5 | 1,2 | 1,6 | 1,8 | 1,7 | 2,6 |
| C ₂ F ₄ | | 94,8 | 95,1 | 92,5 | 89,9 | 81,0 | 75,2 |
| C ₃ F ₆ | | 3,7 | 3,7 | 5,9 | 6,5 | 5,3 | 5,8 |
| $V_{\text{пир}}$ | | 0 | 0 | 0 | 1,8 | 11,8 | 15,9 |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а В вес.% от суммы летучих.

Уолл и Микаэлсон [8] изучали влияние различных газов на процесс термической деструкции политетрафторэтилена. Для этой цели брали водную суспензию полимера и подвергали ее лиофильной сушке. Образец полимера весом 1 г помещали в фарфоровой лодочке в горизонтальную трубку из тугоплавкого стекла и с помощью электрической трубчатой печи нагревали при температуре от 350 до 380° . Во время опыта в трубке поддерживали постоянный ток тщательно очищенного газа. Температурный режим устанавливался спустя 3—4 мин после внесения в печь фарфоровой лодочки с образцом. Время, при котором температура достигала нужного значения, принималось за нулевое для данного опыта. Температуру измеряли с помощью железо-константановой термопары и поддерживали постоянной в пределах $\pm 2^\circ$.

При пиролизе в вакууме или в атмосфере азота тефлон сохранял свою первоначальную форму. В присутствии других газов полимер в большинстве случаев переходил в жидкое состояние. В табл. 71

приведен состав летучих, полученных при пиролизе политетрафторэтилена в атмосфере различных газов и паров. Так, при пиролизе тефлона в вакууме пиролизат почти исключительно состоял из мономера. При пиролизе в атмосфере кислорода, водорода и толуола (табл. 71) пиролизат существенно различался по составу и содержал продукты взаимодействия тефлона с указанными газами и парами. В условиях термической деструкции в кислороде появлялось значительное количество окиси углерода и углекислого газа, указывающее на дефторирование фторуглеводородов с одновременным

ТАБЛИЦА 71

Продукты, полученные при разложении политетрафторэтилена в атмосфере различных газов и паров [8]

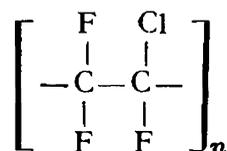
| Компоненты (продукты пиролиза) | Газовая фаза | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|--------|
| | O ₂ | H ₂ | Толуол |
| | Содержание компонентов, мол.% | | |
| Перфторэтилен | — | 33 | 45 |
| Четырехфтористый кремний | 19 | 34 | 9 |
| Углекислый газ | 63 | 33 | 23 |
| Окись углерода | 18 | — | — |
| Трифторметан | — | — | 18 |
| Перфторциклобутан | — | — | 5 |

взаимодействием фтора с материалом аппаратуры (стеклом). В атмосфере водорода пиролиз приводил к появлению значительных количеств четырехфтористого кремния и двуокиси углерода; это можно объяснить следующим образом: образовавшийся вначале фтористый водород в свою очередь взаимодействует со стеклом аппаратуры. В присутствии паров толуола, судя по образующимся здесь продуктам, также происходит дефторирование с последующим выделением четырехфтористого кремния и углекислого газа. Кроме того, среди продуктов пиролиза в среде паров толуола обнаружены трифторметан и перфторбутан.

В поисках стабилизаторов для повышения термостабильности политетрафторэтилена Флорин и др. [6] подвергали пиролизу образцы тефлона в присутствии небольших количеств таких добавок, как диперфторметилртуть, азо-бис-изобутиронитрил и 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дибромбензол. Скорость термической деструкции тефлона в присутствии этих добавок, по-видимому, существенно не отличается от величин, полученных при пиролизе чистого полимера.

ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН (КЕЛЬ-Ф)

Политрифторхлорэтилен отличается от тефлона тем, что один атом фтора в элементарном звене полимера заменен на атом хлора:



Связь углерод — хлор более слабая по сравнению со связью углерод — фтор. Так, прочность связи в ряду С — Cl, С — С, С — Н и С — F оценивается соответственно величинами 81, 86, 99 и 108 ккал/моль [17]. В соответствии с этим политрифторхлорэтилен в отличие от политетрафторэтилена не только менее термостабилен, но и деструктурирует по иному механизму.

В исследованиях термической деструкции полимера Кель-Ф [7] использовался прибор, показанный на рис. 3. Скорость разложения полимера определяли с помощью термовесов с вольфрамовой пружиной, показанных на рис. 8, I и 8, II. Образцы полимера представляли собой прозрачную ленту толщиной 0,2 мм. Они не содержали добавок, средний молекулярный вес их был равен 100 000. Условия проведения пиролиза и полученные результаты приведены в табл. 72. Легкая фракция V₂₅ составляет 27,9% от суммы лету-

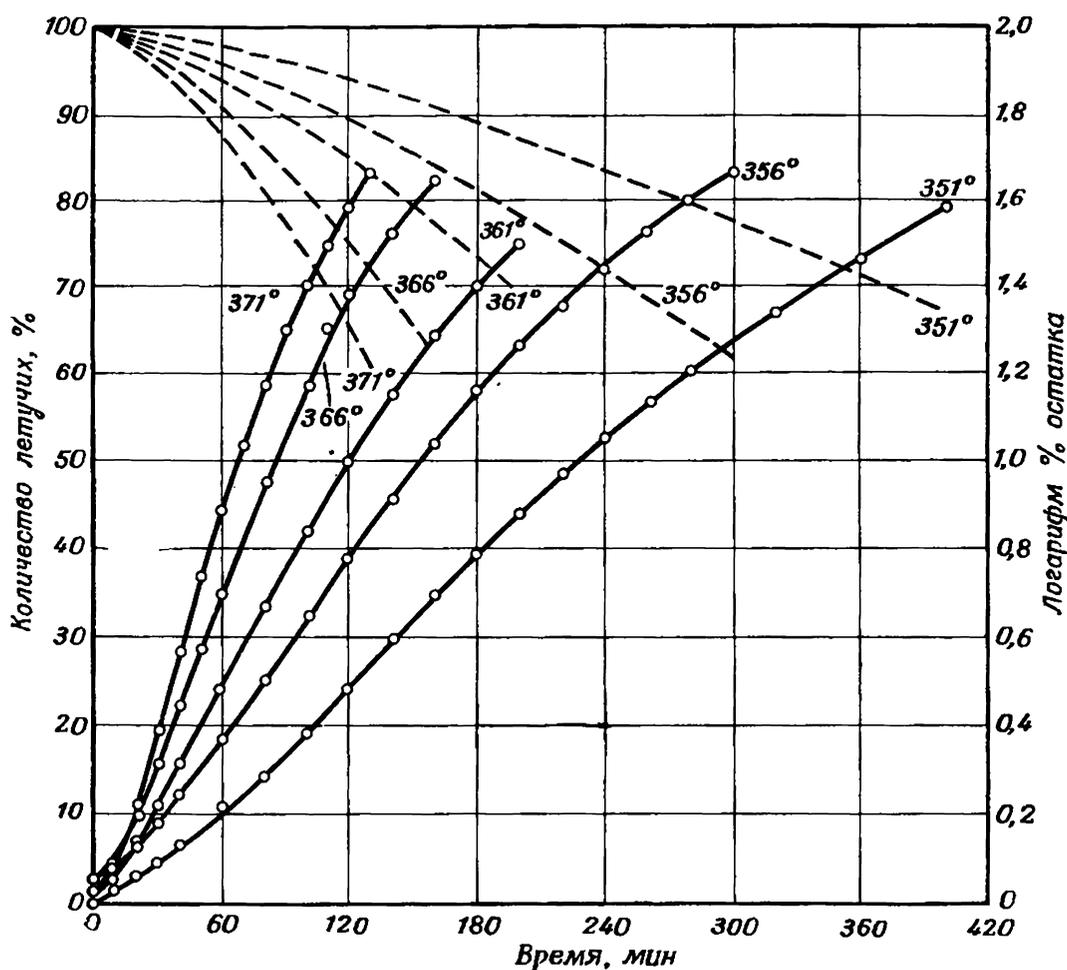
ТАБЛИЦА 72

Пиролиз политрифторхлорэтилена (Кель-Ф) в вакууме [7]

| Температура пиролиза ^а , °С | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|--|--------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | V _{пир} | V ₂₅ |
| 347 | 1,1 | — | — |
| 380 | 52,5 | 71,4 | 28,6 |
| 401 | 98,8 | 72,4 | 27,6 |
| 418 | 99,4 | 72,4 | 27,6 |
| | Среднее | 72,1 | 27,9 |

^а Длительность каждого опыта 30 мин.

чих; остальные 72,1% приходятся на осколки больших размеров — фракция V_{пир}. Выделения газов не обнаружено. По данным масс-спектрометрии фракция V₂₅ содержала 90—95% мономера и 10—5% смеси C₃F₅Cl и C₃F₄Cl₂. Таким образом, выход мономера при



Р и с. 59. Термическая деструкция политрифторхлорэтилена [7].

— суммарная потеря веса за счет выделения летучих в зависимости от продолжительности пиролиза; - - - - изменение логарифма % остатка.

термической деструкции политрифторхлорэтилена в действительности составляет $\sim 25\%$. Средний молекулярный вес (тяжелой) фракции $V_{\text{пир}}$ был равен 904 (микроскопия).

Результаты изучения скорости деструкции показаны на рис. 59 в виде интегральной кривой выделения летучих как функции времени (сплошная линия) и кривой изменения логарифма процента остатка в зависимости от длительности пиролиза (пунктир). В табл. 73 приведены условия опытов и результаты определения скорости процесса. Пиролиз при температуре $331,8^\circ$ проводили в электронных термовесах (рис. 8, II и 8, III). Энергия активации процесса, вычисленная на основании полученных результатов (табл. 73), равна 56 ккал/моль [7,18].

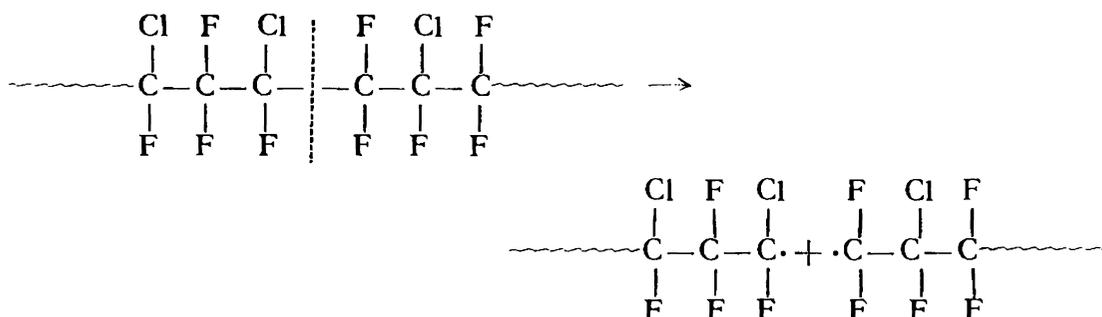
В соответствии со значительными выходами мономера можно предполагать, что при деструкции политрифторхлорэтилена неко-

ТАБЛИЦА 73

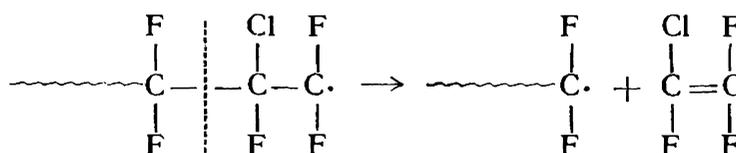
Скорости термической деструкции политрифторхлорэтилена [7]

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Начальная скорость деструкции, %/мин |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 331,8 | 1 800 | 86,0 | 0,043 |
| 351 | 400 | 78,1 | 0,20 |
| 356 | 300 | 82,9 | 0,28 |
| 361 | 200 | 75,0 | 0,42 |
| 366 | 160 | 82,3 | 0,58 |
| 371 | 130 | 83,2 | 0,84 |

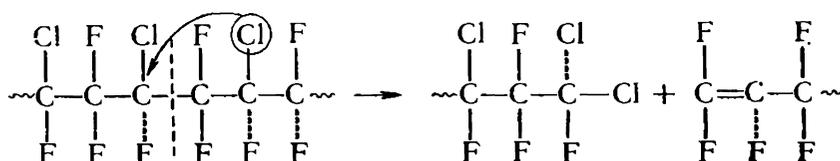
торые разрывы цепи приводят к образованию свободных радикалов, которые распадаются по цепному механизму с образованием мономера:



и



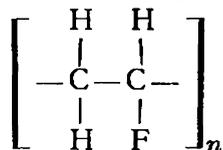
Другие разрывы цепи сопровождаются переносом атома хлора к месту разрыва и приводят к образованию осколков полимера с одной насыщенной и одной ненасыщенной группировками по концам цепей:



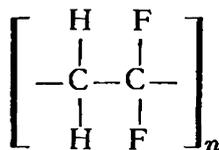
Если деструкция идет по такому механизму, то в состав фракции $V_{\text{пир}}$, * летучей при температуре пиролиза (средний молекулярный вес 904), входят большие осколки цепи.

**УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ,
СОДЕРЖАЩИЕ ФТОР И ВОДОРОД**

К этой группе полимеров относятся:

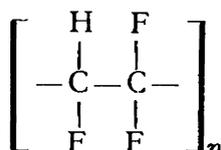


Поливинилфторид



Поливинилиденфторид

и



Политрифторэтилен

Элементарный состав этих полимеров приведен в табл. 74.

ТАБЛИЦА 74

Элементарный состав фторированных полимеров [5]

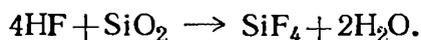
| Полимер | С, % | | Н, % | | F, % | | Итого най- дено, % |
|--------------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|--------------------------|
| | вычис- лено | найдено | вычис- лено | найдено | вычис- лено | найдено | |
| Поливинилфторид | 52,2 | 52,0 | 6,6 | 6,5 | 41,2 | 41,0 | 99,5 |
| Поливинилиден- фторид | 37,5 | 37,4 | 3,1 | 3,2 | 59,4 | 58,5 | 99,1 |
| Политрифторэти- лен | 29,0 | 29,7 | 1,5 | 1,5 | 69,5 | 68,0 | 99,2 |

Полимеры подвергали пиролизу в приборе, показанном на рис. 1 и 2 [5]. Результаты исследования приводятся в табл. 75. При пиролизе всех трех полимеров газообразная фракция V_{-190} образовывалась с очень небольшим выходом — меньше 0,1% от общего количества летучих. По данным масс-спектрометрического анализа фракция V_{-190} состояла из водорода и окиси углерода. В отличие от тефлона поливинилфторид, поливинилиденфторид и политрифторэтилен при пиролизе образуют довольно заметное количество продуктов, летучих при температуре пиролиза (фракции $V_{\text{пир}}$); а фракция, летучая при комнатной температуре (табл. 75), состоит преи-

ТАБЛИЦА 75
Пиролиз фторированных полимеров

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ (HF) |
| Поливинилфторид | | | | |
| 372 | 30 | 16,5 | 50,3 | 49,7 |
| 385 | 30 | 40,7 | 62,7 | 37,3 |
| 400 | 30 | 66,4 | 71,8 | 28,2 |
| 420 | 30 | 99,4 | — | — |
| 480 | 30 | 95,3 | 72,5 | 27,5 |
| Поливинилиденфторид | | | | |
| 380 | 30 | 4 | — | — |
| 433 | 30 | 15 | 59 | 41 |
| 444 | 30 | 48 | 48 | 52 |
| 450 | 30 | 67 | 31 | 69 |
| 456 | 30 | 66 | — | — |
| 484 | 30 | 68 | — | — |
| 500 | 30 | 76 | 32 | 68 |
| 530 | 30 | 71 | 52 | 48 |
| 800 | 140 | 68 | 27 | 73 |
| 800 | 5 | 82 | 39 | 61 |
| 800 | 5 | 87 | 41 | 59 |
| Политрифторэтилен | | | | |
| 400 | 30 | 27,4 | 92,0 | 8,0 |
| 415 | 30 | 56,5 | 94,7 | 5,3 |
| 425 | 30 | 94,4 | — | — |
| 432 | 30 | 97,7 | 94,3 | 5,7 |
| 475 | 30 | 98,7 | — | — |

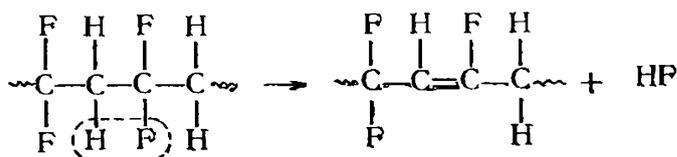
мущественно из фтористого водорода. Однако содержание HF в пиролизате определялось не непосредственно с помощью масс-спектрометрии, так как выделяющийся в процессе пиролиза фтористый водород вступал в дальнейшее взаимодействие со стеклом аппаратуры с образованием четырехфтористого кремния и воды:



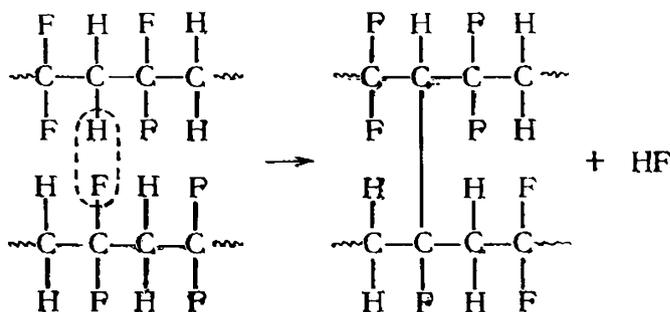
Поэтому в состав фракции V₂₅ всегда входили соответствующие количества четырехфтористого кремния и воды. Содержание HF

во фракции V_{25} находили путем расчета. Найденные величины приведены в табл. 75. Цвет полимерного остатка при пиролизе всех трех полимеров изменялся от светло-коричневого до темно-коричневого.

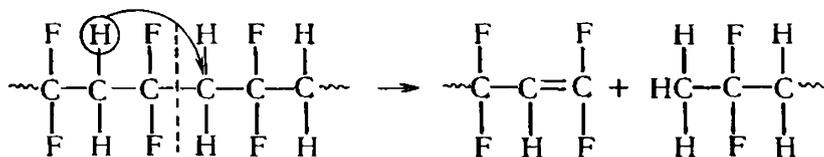
Как следует из табл. 75, поливинилиденфторид при пиролизе образует большее количество фтористого водорода по сравнению с остальными двумя полимерами. Это объясняется равномерным распределением атомов водорода и фтора вдоль цепи полимера. Отщепление фтористого водорода приводит к образованию двойных связей в цепи и повышению термостабильности полимера, что в свою очередь приводит к большей, чем для остальных двух полимеров карбонизации остатка при пиролизе поливинилиденфторида. Помимо образования двойных связей в цепи, отщепление фтористого водорода может привести к образованию поперечных сшивок. Ниже приводится предполагаемый механизм отщепления фтористого водорода:



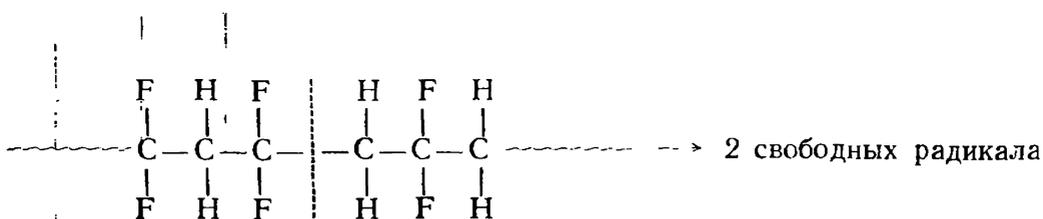
или



Возможна и другая реакция, например



В результате последней реакции, с одной стороны, может образоваться большое количество продуктов, летучих при температуре пиролиза (фракции $V_{\text{пир}}$), т. е. цепочек небольшой длины, способных испаряться при температуре пиролиза (табл. 75). С другой стороны, при разрыве полимерной цепи могут образоваться два свободных радикала. В этом случае возможен цепной процесс дест-



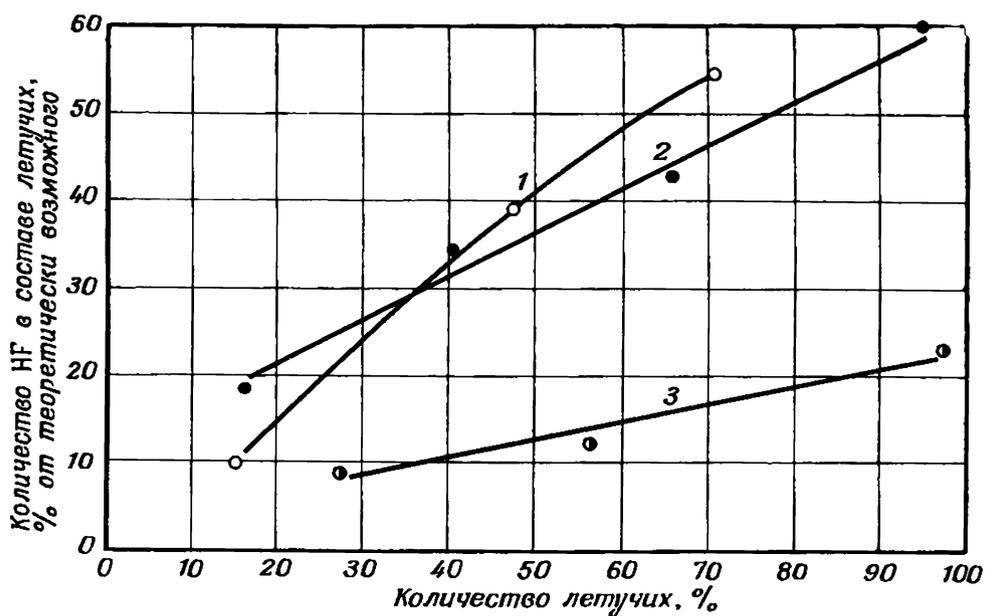
рукции до мономера. Однако реакция фтористого водорода и фторированных углеводородов с двуокисью кремния (стеклом аппаратуры) маскирует истинную природу продуктов деструкции. Из-за этого трудно сделать правильные выводы о механизме термической деструкции этих трех фторуглеводородных полимеров.

При пиролизе поливинилфторида $[-\text{CHFCH}_2-]_n$ выделяется больше фтористого водорода, чем при пиролизе политрифторэтилена $[-\text{CHF}_2\text{CF}_2-]_n$. Это, по-видимому, указывает на то, что механизм деструкции фторированных производных полиэтилена включает разрыв углерод-водородной связи, с которого и начинается весь процесс. Разрыв связи $\text{C}-\text{H}$ сопровождается отрывом атома фтора с образованием фтористого водорода. По такому механизму образование фтористого водорода в большей степени зависит от относительного содержания в цепи водорода, а не фтора.

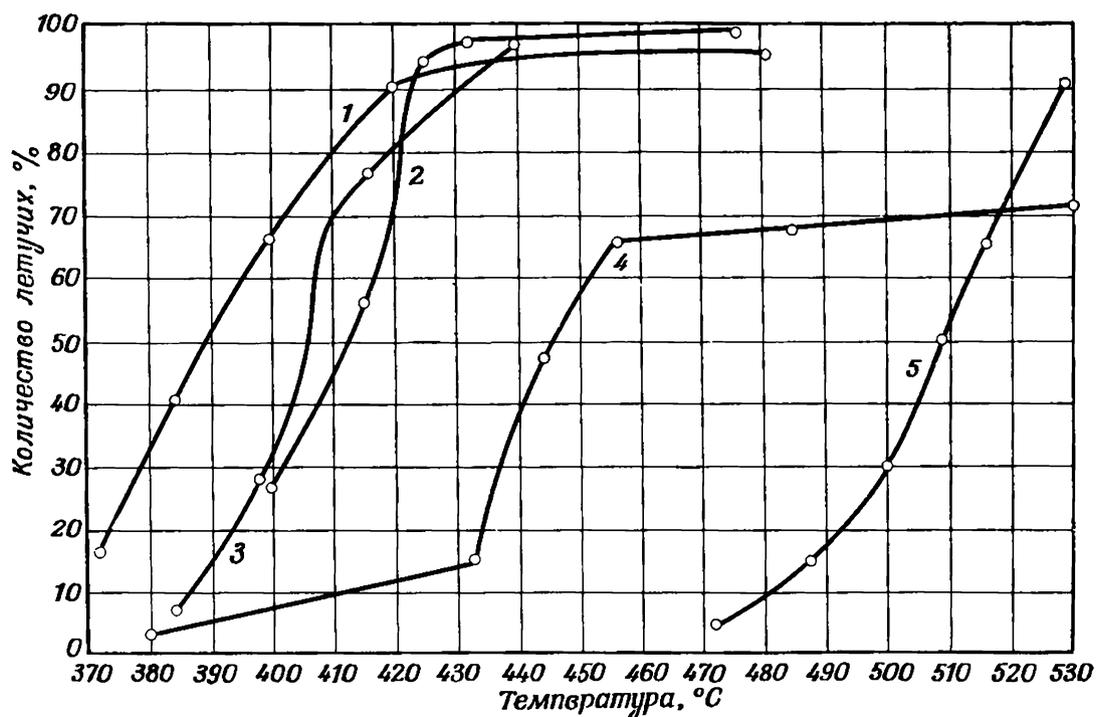
На рис. 60 показано выделение фтористого водорода в ходе термической деструкции всех трех полимеров. Кривые для поливинилфторида и поливинилиденфторида располагаются близко одна к другой, в то время как кривая для политрифторэтилена расположена значительно ниже первых двух.

На рис. 61 сравнивается термостабильность трех фторуглеводородных полимеров и политетрафторэтилена с термостабильностью полиэтилена по выделению летучих при различных температурах. Кривые построены на основании результатов пиролиза полимеров, проведенного в приборе типа сосуда Дьюара при пяти различных температурах. Каждая точка кривой представляет собой результат 30-минутного пиролиза при данной температуре. Относительную термостабильность, как это было показано на примере сшитых полимеров стирола (рис. 37), можно определять величиной T_h , т. е. температурой полураспада. Для полимеров, приведенных на рис. 61, найдены следующие значения T_h :

| Полимер | T_h |
|------------------------------|-------|
| Поливинилфторид | 389 |
| Полиэтилен | 406 |
| Политрифторэтилен | 413 |
| Поливинилиденфторид | 446 |
| Политетрафторэтилен (тефлон) | 509 |



Р и с. 60. Выделение фтористого водорода в зависимости от глубины процесса при пиролизе различных фторсодержащих полиолефинов [5].
 1 — 1,1-(C₂H₂F₂)_n; 2 — (C₂H₃F)_n; 3 — (C₂HF₃)_n.



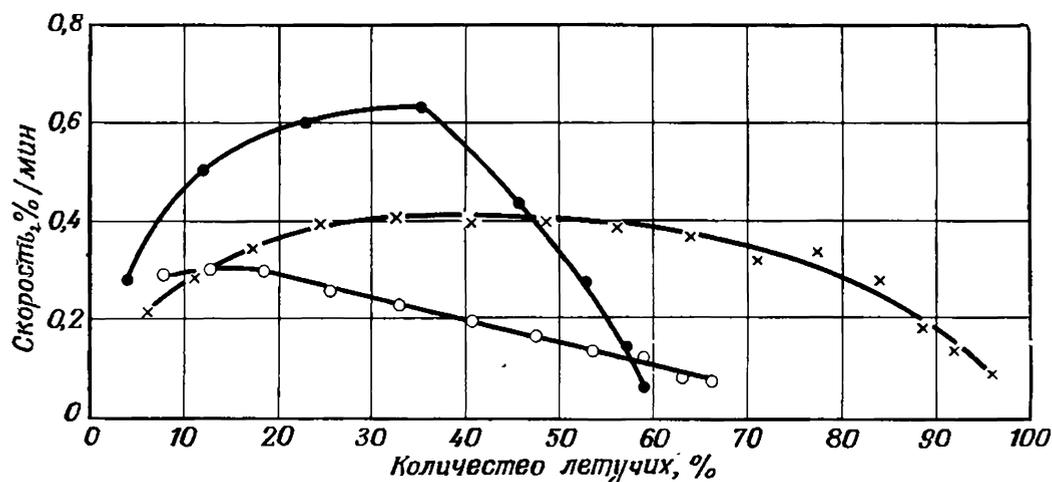
Р и с. 61. Сравнение термической стабильности политетрафторэтилена, фторированных полиолефинов и полиэтилена [5].
 1 — поливинилфторид, 2 — политрифторэтилен, 3 — полиэтилен, 4 — поливинилиденфторид, 5 — политетрафторэтилен.

Выделение летучих в процессе пиролиза поливинилфторида и политрифторэтилена прекращается при температуре $\sim 415^\circ$, когда потеря веса уже составляет 99 и 95% соответственно. В случае пиролиза поливинилиденфторида такая стабилизация процесса наступает при 457° после потери $\sim 67\%$ от первоначального веса полимера. При дальнейшем подъеме температуры до 530° образуется всего лишь 4% летучих.

Микрохимический анализ остатков пиролиза поливинилиденфторида при температурах 500 и 800° [10] дал следующие результаты:

| Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | Количество полимерного остатка, % | Элементарный состав, % | | |
|---|-----------------------------------|------------------------|-----|------|
| | | C | H | F |
| Исходный образец $[\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2]$ | 0 | 37,5 | 3,1 | 59,4 |
| 500 | 32,3 | 81,5 | 1,2 | 17,3 |
| 800 | 17,0 | 88,9 | 1,3 | 9,8 |

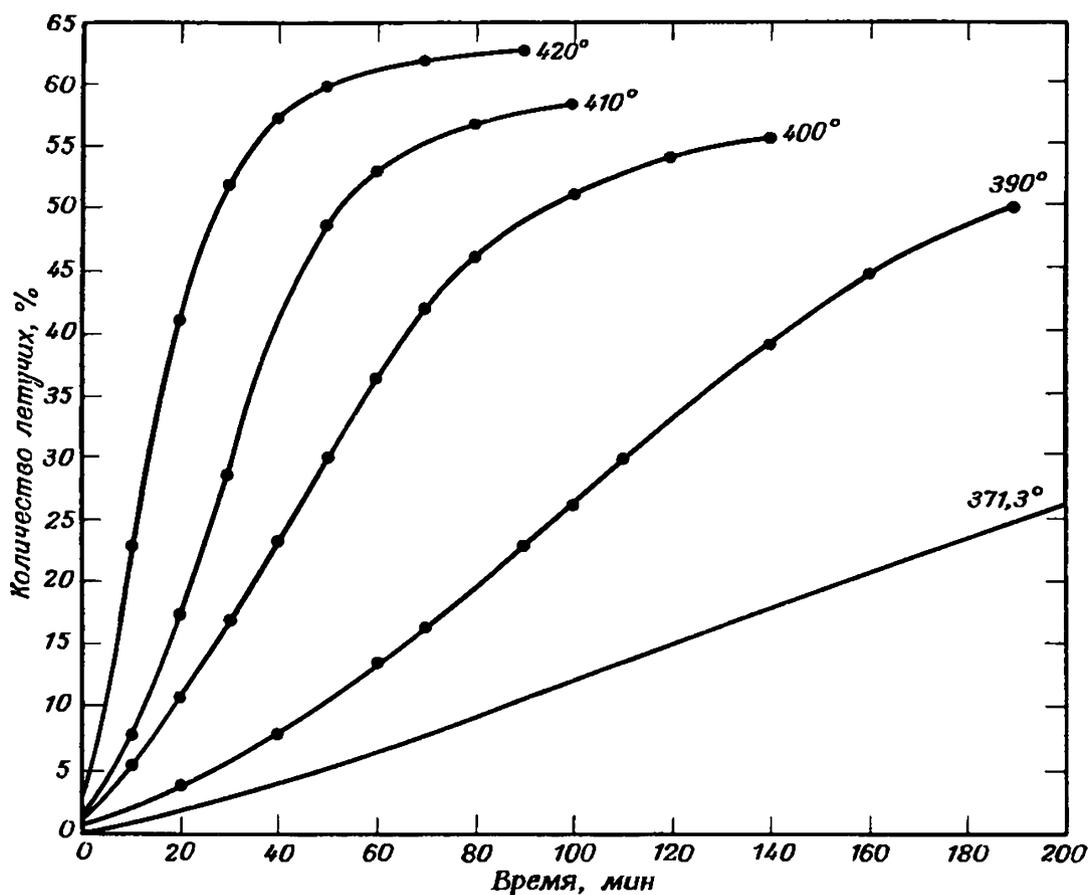
Скорость деструкции фторированных полимеров была определена на пружинных весах при различных температурах [5]. На рис. 62 показана зависимость скорости термической деструкции



Р и с. 62. Скорости термической деструкции фторсодержащих полимеров [5].

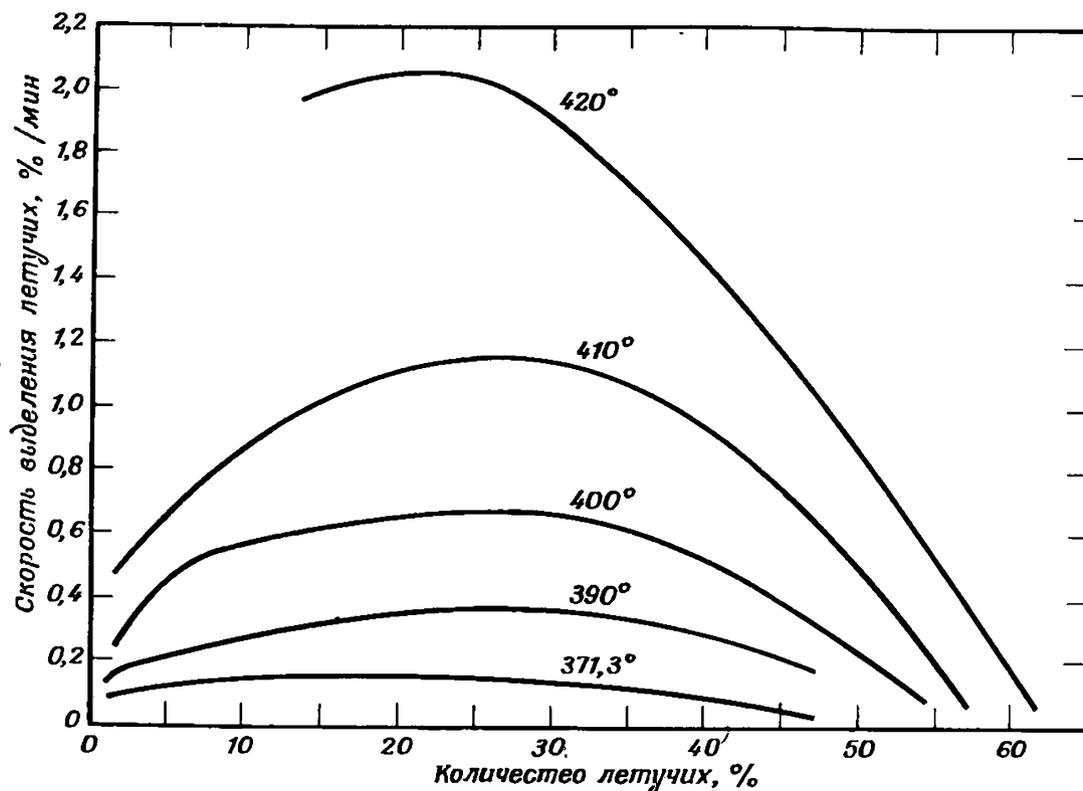
● $1,1-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ при 396° ; × $(\text{C}_2\text{HF}_3)_n$ при 386° ; ○ $(\text{C}_2\text{H}_3\text{F})_n$ при 361° .

от количества летучих. Для поливинилиденфторида характерно резкое падение скорости после выделения $\sim 36\%$ летучих. Это, вероятно, объясняется накапливанием двойных и поперечных связей, замедляющим образование и удаление больших осколков, т. е. продуктов, летучих при температуре пиролиза (фракция $V_{\text{пир}}$).



Р и с. 63. Суммарный выход летучих при пиролизе поливинилиденфторида [10].

На таком же приборе были дополнительно проделаны опыты по измерению скорости термической деструкции поливинилиденфторида [10]. На рис. 63 показана зависимость суммарного количества летучих от длительности пиролиза. По этим данным были вычислены скорости выделения летучих и построены кривые зависимости скорости деструкции от количества летучих (рис. 64). По этим кривым можно судить о стабилизации процесса деструкции, наступающей приблизительно при потере 50—62% веса исходного полимера, когда все кривые скоростей приближаются к оси абсцисс, т. е. к нулевым значениям скорости. Кривые скоростей обладают максимумами, так же, как кривые скоростей, полученные при пиролизе полистирола. Эти максимумы можно использовать для оценки величины констант скоростей разложения поливинилиденфторида. Все исходные данные и полученные результаты приведены в табл. 76. Построенная по результатам опытов кривая Аррениуса позволила определить величину энергии активации процесса термической деструкции поливинилиденфторида, которая приблизительно равна 48 ккал/моль.



Р и с. 64. Скорости термической деструкции поливинилиденфторида в зависимости от выхода летучих [10].

ТАБЛИЦА 76

Скорости термической деструкции поливинилиденфторида [10]

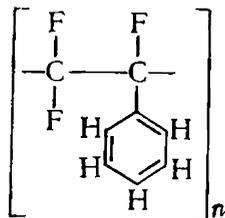
| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Максимальная скорость деструкции, %/мин |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|---|
| 371,3 ^а | 540 | 47,6 | 0,14 |
| 390 | 190 | 49,9 | 0,36 |
| 400 | 140 | 55,5 | 0,66 |
| 410 | 100 | 58,0 | 1,15 |
| 420 | 90 | 62,5 | 2,05 |

^а Этот опыт проводили на электронных термовесах.

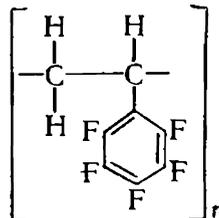
ПОЛИ- α,β,β -ТРИФТОРСТИРОЛ И ПОЛИ-2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛ

В литературе имеется очень мало сведений относительно термостабильности фторированных аналогов полистирола. Известна одна работа [7], относящаяся к поли- α,β,β -трифторстиролу, в котором

все водородные атомы основной цепи заменены на атомы фтора. Другая работа [15] посвящена поли-2,3,4,5,6-пентафторстиролу, в котором все водородные атомы при бензольном ядре замещены на атомы фтора:



Поли- α,β,β -
-трифторстирол



Поли-2,3,4,5,6-
-пентафторстирол

Первый из названных полимеров получали полимеризацией при 50° в присутствии небольших количеств додециламина в качестве эмульгатора. Эмульсию коагулировали добавлением 1% сульфата натрия. Продукт промывали этанолом для удаления эмульгатора, димера и растворимого в спирте низкомолекулярного полимера; выделенный таким образом высокомолекулярный продукт сушили затем в вакууме. Предварительные опыты по пиролизу и определению скорости деструкции показали, что полимер содержит значительное количество молекул с короткими цепями. Поэтому полимер был расфракционирован. Образец полимера весом 2 г растворили в 100 мл бензола при комнатной температуре и осадили 35 мл метанола. В результате был получен 1 г высокомолекулярной фракции полимера. Эту высокомолекулярную фракцию повторно разделили на фракции таким же способом и при этом выделили 0,5 г более узкой высокомолекулярной фракции. Эту фракцию сушили в вакууме при температуре ниже 0° . Ее молекулярный вес по данным осмометрии оказался равным $\sim 300\,000$.

Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол получали полимеризацией тщательно очищенного мономера при температуре 60° . Из раствора полимера в метилэтилкетоне была отлита прозрачная пленка, которую затем выдержали при 60° в вакууме с постоянной откачкой в течение месяца до полного удаления растворителя.

Пиролиз этих двух полимеров проводили в вакуумном приборе (гл. II, рис. 3). Результаты опытов даны в табл. 77. При пиролизе поли- α,β,β -трифторстирола продукты, летучие при комнатной температуре (фракция V_{25}), составляли в среднем 72% от всей суммы летучих по сравнению с 42% летучих, образующихся при пиролизе обычного полистирола. Температура полураспада T_h для поли- α,β,β -трифторстирола оказалась равной 342° (T_h обычного полистирола равна 364°). В настоящее время нет удовлетворительного объяснения меньшей термостабильности поли- α,β,β -трифторстирола по сравнению с обычным полистиролом.

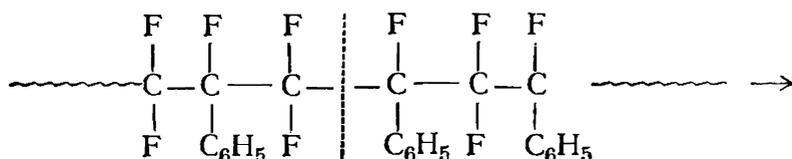
ТАБЛИЦА 77

Пиролиз поли- α,β,β -трифторстирола
и поли-2,3,4,5,6-пентафторстирола [7, 15]

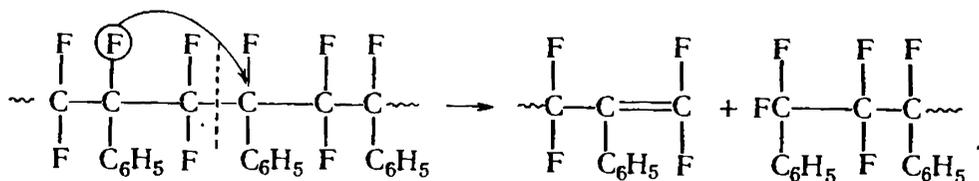
| Температура пиролиза ^а , °С | Количество летучих. % | Фракционный состав летучих, % | |
|--|--------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | V _{пир} | V ₂₅ |
| Поли- α,β,β -трифторстирол | | | |
| 333 | 30,0 | 24,9 | 75,1 |
| 348 | 65,5 | 25,4 | 74,6 |
| 365 | 95,5 | 23,0 | 77,0 |
| 382 | 99,1 | 32,5 | 67,5 |
| | | Среднее | 72,0 |
| Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол | | | |
| 390 | 3 | } Среднее 37 | } Среднее 63 |
| 395 | 14 | | |
| 405 | 36 | | |
| 408 | 73 | | |
| 414 | 86 | | |
| 435 | 98 | | |
| 446 | 99 | | |

^а Длительность каждого опыта 30 мин.

По данным масс-спектрометрического анализа фракция V₂₅, образующаяся при пиролизе поли- α,β,β -трифторстирола, состоит почти целиком из мономера [7]. Большой выход мономера показывает, что механизм деструкции можно представить как разрыв цепи без переноса атома фтора, приводящий к образованию двух свободных радикалов, которые распадаются далее по цепному механизму до мономера:



Однако некоторая часть разрывов цепи сопровождается переносом атома фтора:



В этом случае в реакцию передачи вовлекается атом фтора, находящийся при третичном углеродном атоме.

По составу продуктов пиролиза поли- α,β,β -трифторстирол напоминает скорее тефлон, дающий при пиролизе почти 100% мономера, а не полистирол, в продуктах пиролиза которого содержится лишь ~40% мономера. Фракция $V_{\text{пир}}$ имеет молекулярный вес 458 (по данным микрокриоскопии в бензоле). Остаток полимера после пиролиза представляет собой стеклообразный светло-коричневый продукт.

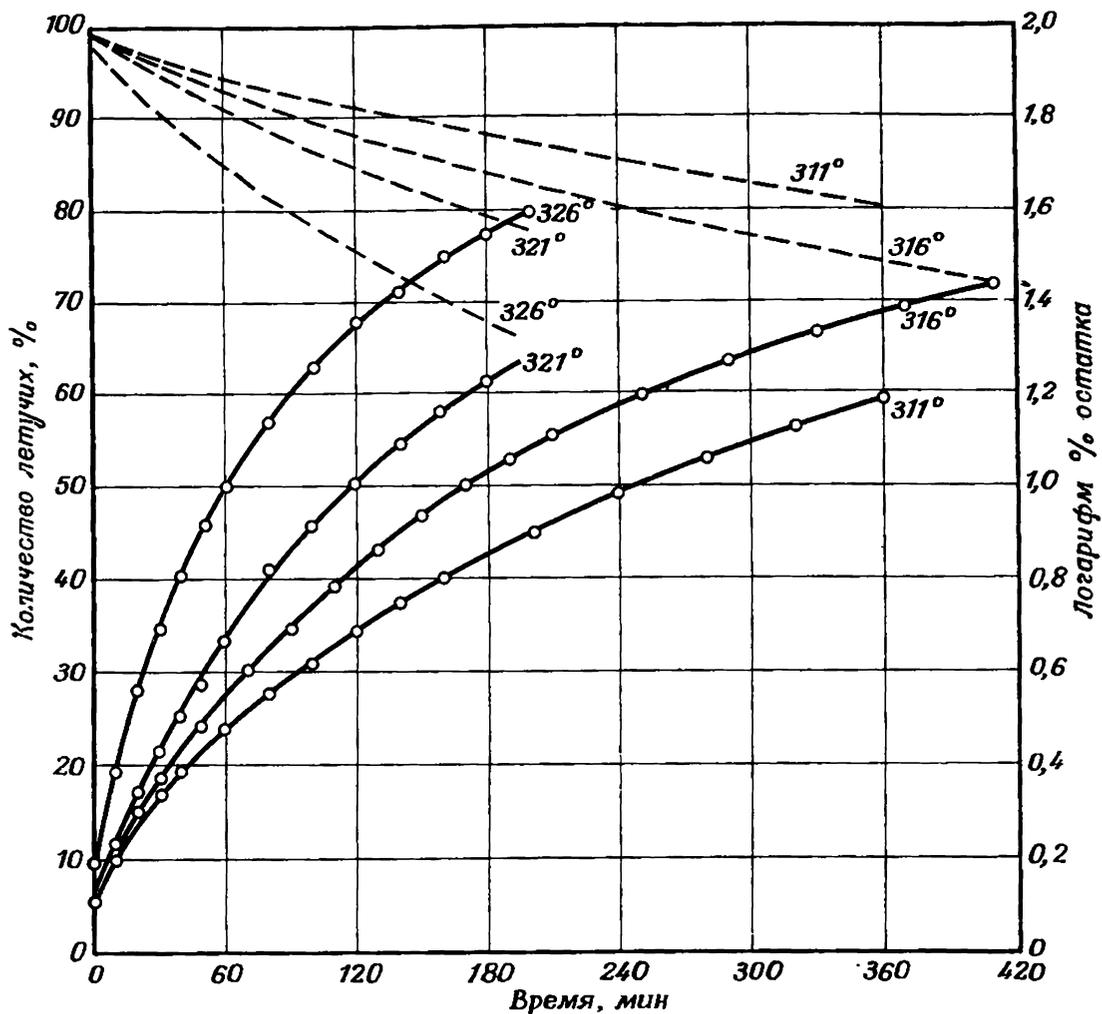
В случае поли-2,3,4,5,6-пентафторстирола [15] приблизительно 63% всего пиролизата состоит из небольших осколков цепи, летучих при комнатной температуре (фракция V_{25}). В этой фракции содержится довольно много мономера, однако из-за отсутствия достаточных количеств модельных соединений нельзя было произвести количественную оценку состава летучих. По данным табл. 77 была построена кривая зависимости количества летучих (или потери веса) от температуры пиролиза и определена температура полураспада T_h . Для поли-2,3,4,5,6-пентафторстирола T_h равна 406° .

ТАБЛИЦА 78

Скорости термической деструкции поли- α,β,β -трифторстирола [7]

| Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | Продолжительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Скорость деструкции, %/мин |
|--|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 311 | 360 | 59,7 | 0,27 |
| 316 | 410 | 72,1 | 0,43 |
| 321 | 200 | 64,3 | 0,60 |
| 326 | 200 | 79,9 | 1,02 |

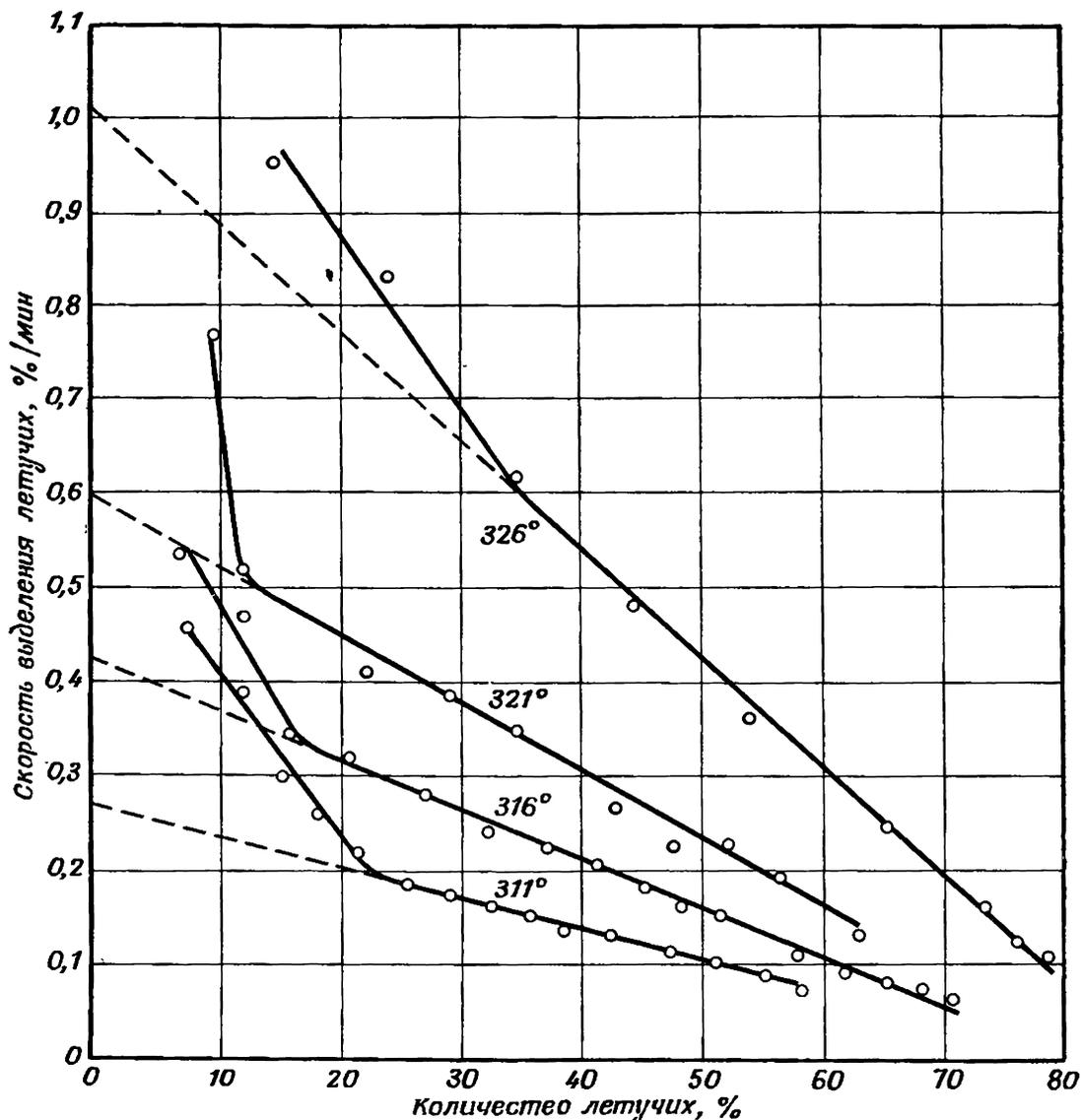
Скорости термической деструкции рассматриваемых в этой главе полимеров определялись методом измерения потери веса на термовесах с вольфрамовой пружиной (рис. 8, I и 8, II). Условия опытов и результаты даны в табл. 78. На рис. 65 показана зависимость



Р и с. 65. Термическая деструкция поли- α,β,β -трифторстирола [7].

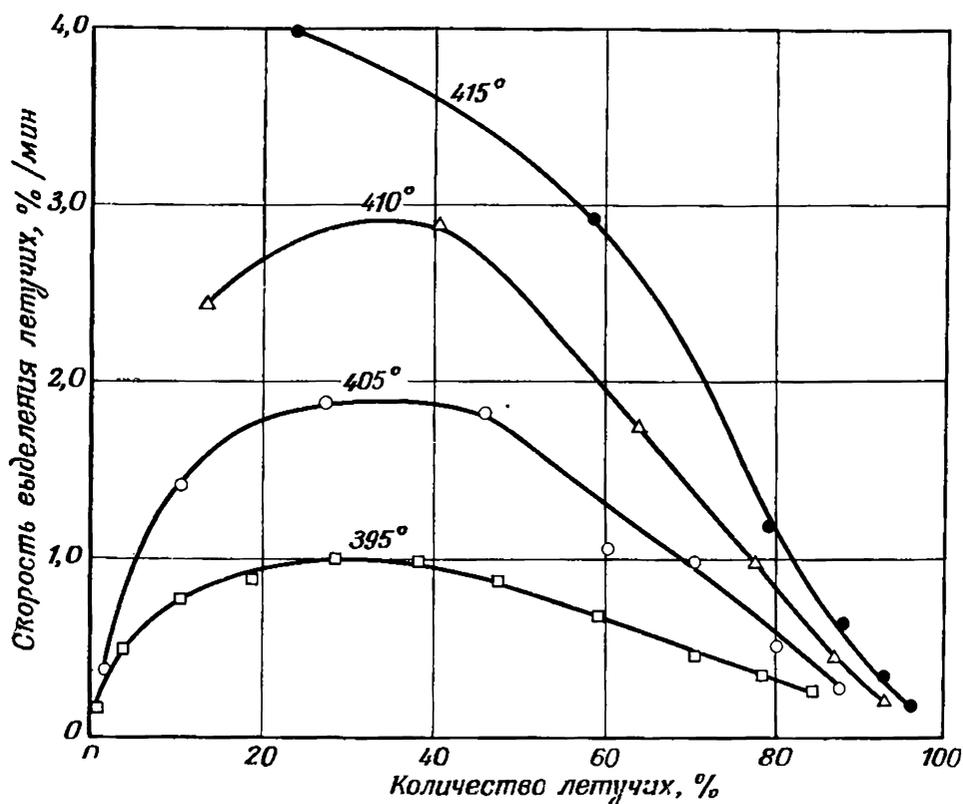
— интегральная кривая выделения летучих; — — — кривая изменения логарифма % остатка.

суммарного количества летучих (сплошная линия) и зависимость величины логарифма процента остатка (пунктир) от длительности пиролиза. На рис. 66 показана зависимость скорости потери веса полимера от выделившегося количества летучих. Константы скорости определялись по наклону линейной части кривых логарифм остатка — время (рис. 65) или экстраполированием линейного участка кривой скорости (рис. 66) до пересечения с осью ординат. Кривые скорости переходят в прямые после потери 12—22% веса (35% при самой высокой температуре 326°). В последнем случае за константы скорости принимали величины, соответствующие точкам пересечения. Скорости, определенные двумя различными методами, имеют близкие значения (табл. 78). Энергия активации, определенная с помощью кинетической кривой, составляет примерно 64 ккал/моль [7].



Р и с. 66. Скорости термической деструкции поли- α,β,β -трифторстирола при различных температурах в зависимости от глубины процесса [7].

Скорость деструкции полипентафторстирола [15] показана на рис. 67 как функция выхода летучих. Максимумы кривых скоростей деструкции соответствуют образованию примерно 38% летучих (ср. с 40% в случае полистирола). Скорость разложения, отвечающая максимумам, равна 1,0; 1,9 и 2,9% / мин соответственно при 395, 405 и 410°. По рис. 67 нельзя определить максимальную величину скорости выделения летучих при температуре 415°, так как нет левой части кривой (до максимума). По данным, приведенным на рис. 67, энергия активации процесса термической деструкции полипентафторстирола равна 65 ккал/моль. Как и в случае полистирола, форма кривых скорости термической деструкции полипентафторстирола указывает на дробный порядок реакции (между нулевым и пер-

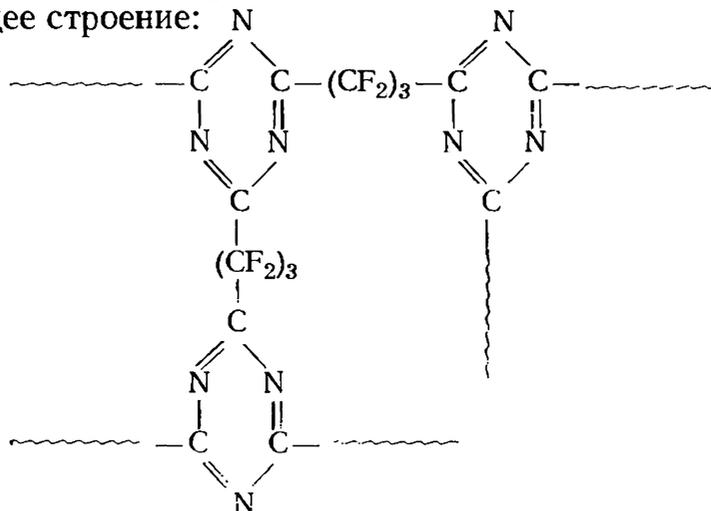


Р и с. 67. Скорости термической деструкции поли-2,3,4,5,6-пентафторстирола при различных температурах в зависимости от глубины процесса [15].

вым). Однако кривые скорости деструкции поли- α,β,β -трифторстирола после выделения около 20% летучих становятся линейными, следовательно, реакция имеет первый порядок.

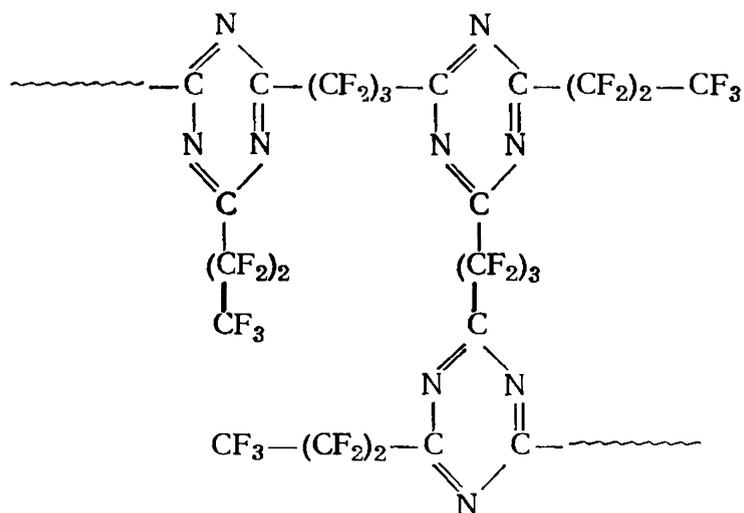
ПОЛИМЕР ДИАМИДИНА ПЕРФТОРГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ И СОПОЛИМЕР, ДИАМИДИНА ПЕРФТОРГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ И АМИДИНА ПЕРФТОРМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ СООТНОШЕНИИ 1 : 1

Полимер диамидина перфторглутаровой кислоты (полимер А) имеет следующее строение:



Это твердое хрупкое вещество, не растворяющееся ни в одном из обычных растворителей. Химическая формула полимера указывает на его трехмерную шитую структуру.

Строение сополимера диамида перфторглутаровой и амидина перфтормасляной кислот, взятых в соотношении 1 : 1 (полимер Б), может быть выражено следующей формулой:



Этот сополимер представляет собой белое, до некоторой степени эластичное вещество, слабо растворимое в пиридине и этилендиамина.

ТАБЛИЦА 79

Пиролиз перфторамидиновых полимеров [13]

| Полимер | Температура пиролиза ^a , °C | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|---------|--|-----------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ |
| А | 430 | 3,5 | 29,6 | 70,4 |
| | 470 | 6,5 | 31,7 | 68,3 |
| | 503 | 13,8 | 33,3 | 66,7 |
| Б | 415 | 3,5 | 58,9 | 41,1 |
| | 455 | 6,0 | 65,5 | 34,5 |
| | 489 | 13,0 | 60,0 | 40,0 |
| | 505 | 21,1 | 54,0 | 46,0 |

^a Длительность каждого опыта 30 мин.

Указанные два полимера подвергали пиролизу в вакууме при различных температурах в приборе, показанном на рис. 3. Полученные результаты приведены в табл. 79. Результаты масс-спектроско-

пического анализа фракций V_{25} , выделенных из пиролизатов полимеров, приведены в табл. 80.

ТАБЛИЦА 80
Состав фракции V_{25} , полученной при пиролизе перфторамидиновых полимеров [13]

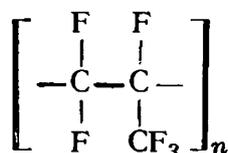
| Компоненты | Полимер А, мол. % | Полимер Б, мол. % |
|------------|-------------------|-------------------|
| CF_4 | 6,3 | 17,3 |
| C_2F_4 | 75,7 | 51,6 |
| C_2F_6 | — | 14,0 |
| C_3F_6 | 1,0 | 2,6 |
| C_3F_8 | — | 0,9 |
| SiF_4 | — | 0,7 |
| C_2H_4 | 1,7 | — |
| C_3H_6 | 0,9 | — |
| C_4H_8 | 0,7 | — |
| CO_2 | 13,7 | 12,9 |

Скорости пиролиза полимеров определяли на вольфрамовых пружинных термовесах [13]. Для полимера А начальные скорости потери веса равны 0,16; 0,23 и 0,33% /мин при температурах 491, 501 и 513° соответственно. Конверсия полимера при этих температурах составляет 37, 42 и 75%. По результатам определений скорости деструкции была вычислена энергия активации термической деструкции полимера А, равная 39 ккал/моль. Для полимера Б начальные скорости при температурах 491, 502 и 513° оценивались величинами 0,24; 0,36; 0,53% /мин соответственно. При этом конверсия полимера составляла 41, 60 и 80% соответственно, а энергия активации процесса оказалась равной 43 ккал/моль.

**ПОЛИПЕРФТОРПРОПИЛЕН, ПОЛИПЕРФТОРГЕПТЕН,
ПОЛИ-4-ХЛОРПЕРФТОРГЕПТАДИЕН-1,6
И ПОЛИТРИФТОРВИНИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР**

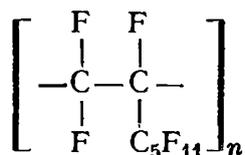
Несколько фторсодержащих и хлорсодержащих полимеров подвергались пиролизу в вакууме [19] с целью определения их сравнительной термостабильности, состава продуктов деструкции, скоростей и энергии активации пиролитических реакций. Изучались следующие полимеры:

А. Полиперфторпропилен



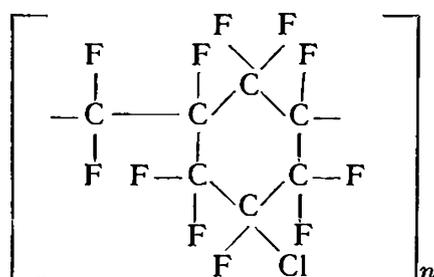
Этот полимер имел форму бесцветного пластика толщиной приблизительно 0,8 мм. Полимеризацию мономера проводили при температуре около 200° под давлением не менее 1000 атм в присутствии инициатора с высоким содержанием фтора. Характеристическая вязкость полимера в 0,5%-ном растворе фторированного углеводорода была равна 0,69.

Б. Полиперфторгептен



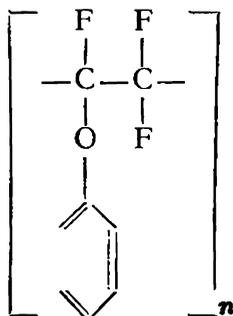
Получен в лаборатории Национального бюро стандартов США [20] полимеризацией под давлением ~17 000 атм при температуре 190° и дозе γ -облучения 0,0031 мрад/час. Полимер фракционировали из раствора в гексафторбензоле, осадителем служил ксилол. Фракционирование повторяли восемь раз.

В. Поли-4-хлорперфторгептадиен-1,6



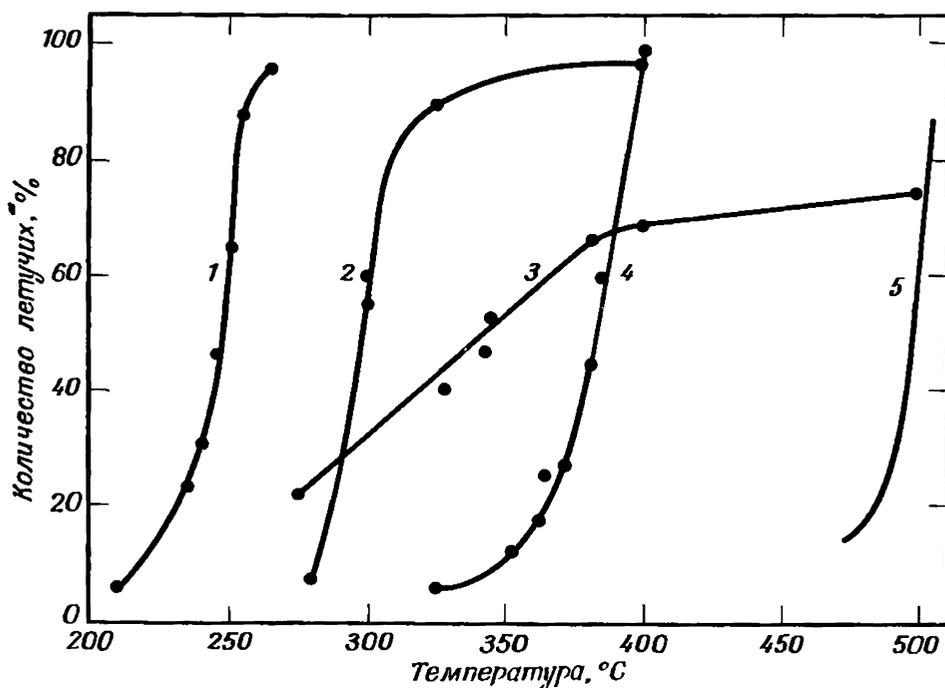
Этот полимер также получен в Национальном бюро стандартов США [21]. Исходный мономер получили обработкой 4,6,7-трихлорперфторгептена-1 цинковой пылью в среде диметилового эфира тетраэтиленгликоля при 60° с последующей отгонкой мономера. Мономер облучали 71 час при 150° с помощью Co^{60} . Полимер был получен в виде молочно-белого твердого вещества с характеристической вязкостью 0,092. Предполагается, что полимер обладает циклической структурой.

Г. Политрифторвинилфениловый эфир



Мономерный эфир получали обработкой тетрафторэтилена безводным фенолятом в присутствии некоторых растворителей в бомбе при низких температурах. Полимеризацию проводили с одновременным применением тепла, давления и γ -облучения [22]. Полимер из бензольного раствора высаживали гептаном. В результате был получен белый твердый порошок с характеристической вязкостью 0,03.

Все полимеры пиролизовали в трубчатой печи, показанной на рис. 3; образец полимера весом 15—30 мг нагревали в вакууме в течение 30 мин при постоянной температуре. На рис. 68 приведены сравнительные кривые потери веса в зависимости от температуры



Р и с. 68. Сравнение термической стабильности различных фторсодержащих полимеров.

1 — полиперфторгептен; 2 — полиперфторпропилен; 3 — политрифторвинилфениловый эфир; 4 — поли-4-хлорперфторгептадиен-1,6; 5 — политетрафторэтилен.

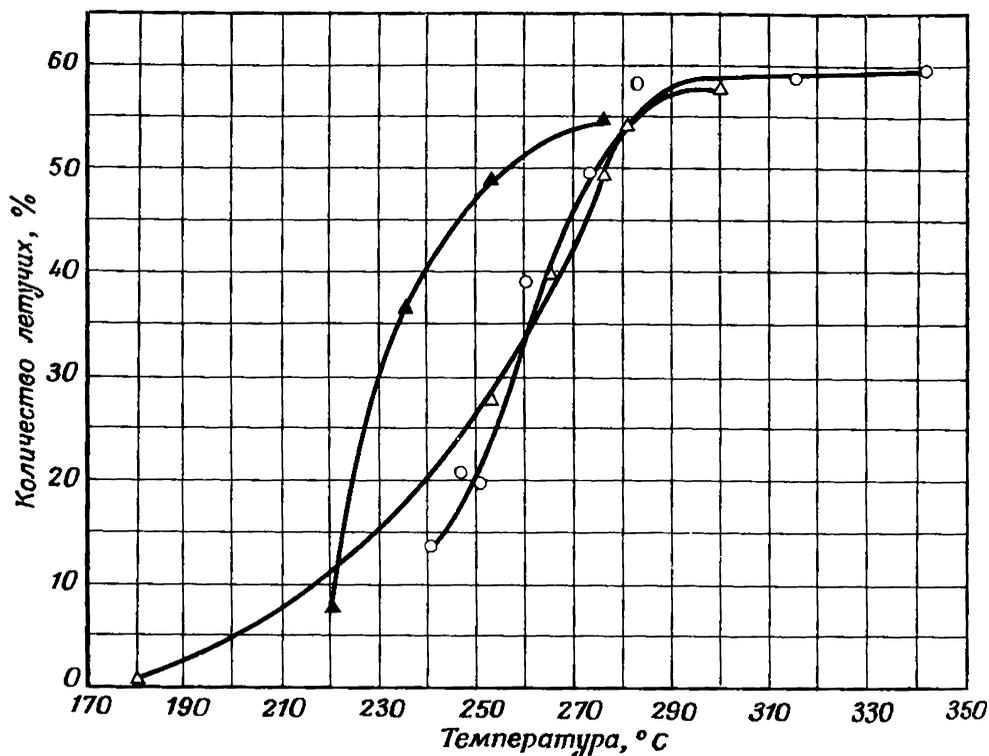
пиролиза (для сравнения приводится кривая термостабильности тефлона). Все исследованные полимеры, за исключением политрифторвинилфенилового эфира, разлагаются полностью, превращаясь в летучие продукты пиролиза. Политрифторвинилфениловый эфир при 400° после потери 75% веса становится стабильным. Температура полураспада T_h для полимеров А, Б и В равна 297, 248 и 385° соответственно. Этот способ оценки термостабильности неприменим к полимеру Г из-за его самостабилизации, наступающей в процессе пиролиза после потери 75% веса. Удивительно, что фторированные полимеры А и Б уступают в термостабильности полипропилену, для которого $T_h = 387^\circ$, тогда как в ряду полиэтилен — политетрафторэтилен фторированный полимер значительно более термостабилен.

Согласно результатам масс-спектрометрического анализа, продукты пиролиза полимеров А и Б состоят почти исключительно из мономеров. Масс-спектрометрические данные для полимеров В и Г не удалось расшифровать из-за отсутствия модельных соединений. Скорости термической деструкции полимеров А, Б и В исследовались на термовесах с вольфрамовой пружиной. Энергия активации процессов деструкции этих полимеров составляет 56,6; 63,0 и 56,6 ккал/моль соответственно. Точная величина энергии активации для полимера Г не была найдена.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД И ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД

Стромберг и др. [23] изучали термические свойства поливинилхлорида и поливинилиденхлорида с целью определения их термостабильности, характера продуктов деструкции, кинетики и механизма термического разложения этих полимеров. В этом исследовании образцы полимеров подвергали пиролизу в запаянных ампулах из термостойкого стекла пирекс. Тремя различными путями были получены три образца поливинилхлорида. Один образец, обозначенный ПВХ-γ, получен полимеризацией мономера под действием γ-излучения от источника Co^{60} 0,3 кюри; второй, ПВХ-п. б., — полимеризацией винилхлорида при 40° в присутствии 0,1 мол.% перекиси бензоила; третий, ПВХ-азо, — полимеризацией мономера при 40° в присутствии 0,02 мол.% 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила. Пиролиз проводили в приборе, показанном на рис. 1 и 2, в интервале температур $241—342^\circ$ для полимера ПВХ-γ, $253—280^\circ$ для полимера ПВХ-п. б. и $220—278^\circ$ для полимера ПВХ-азо. Длительность нагревания в каждом опыте составляла 30 мин. Результаты опытов показаны на рис. 69.

Полимеры ПВХ-γ и ПВХ-п. б. обладают почти одинаковой термостабильностью и оба более стабильны, чем ПВХ-азо. Скорость деструкции всех трех полимеров приближается к нулю при потере 60% веса образца. В этом отношении поливинилхлорид напоминает



Р и с. 69. Потеря веса поливинилхлорида при 30-минутном пиролизе в зависимости от температуры [23].

▲ ПВХ-азо; △ ПВХ-п.б.; ○ ПВХ-γ.

поливинилиденфторид, у которого при ~60%-ной потере веса наблюдается стабилизация процесса термической деструкции (см. рис. 62). В обоих случаях стабилизация вызвана дегидрогалогенированием полимеров, которое приводит к образованию двойных связей в цепи и сшиванию цепей.

Летучие продукты пиролиза были собраны и подвергнуты масс-спектрометрическому анализу. Во всех трех случаях в продуктах пиролиза была обнаружена только фракция, летучая при комнатной температуре, и не было обнаружено ни фракции $V_{\text{пир}}$, ни фракции V_{-190} . Результаты масс-спектрометрического анализа приведены в табл. 81. Было показано, что состав летучих для каждого полимера в исследованном интервале не зависит от температуры. Приведенные в табл. 81 величины представляют среднее из результатов нескольких экспериментов. Эти результаты показывают, что основной реакцией при температуре ниже 350° является дегидрохлорирование. Практически весь хлористый водород отщепляется уже при 220° .

В другой серии опытов большая часть хлористого водорода выделялась за 30 мин еще во время предварительного нагрева указанных трех полимеров до 300° . После отделения газообразных продуктов

реакции остаток прогревали еще 30 мин при 400°. Летучие продукты, выделившиеся на второй стадии пиролиза, анализировали методом масс-спектрографии. Результаты анализа приводятся в табл. 82; каждая цифра таблицы является средним из нескольких экспериментов.

ТАБЛИЦА 81

Анализ летучих продуктов пиролиза поливинилхлорида при 250—350° [23]

| Температура пиролиза, °С | Компоненты | Число параллельных опытов | Количество компонента, мол. % |
|--------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 241—342 | Образец ПВХ-γ | | |
| | Хлористый водород | 8 | 96,3 |
| | Бензол | 8 | 2,7 |
| | Толуол | 8 | 0,1 |
| 253—280 | Другие углеводороды | 8 | 0,9 |
| | Образец ПВХ-п.б. | | |
| | Хлористый водород | 4 | 98,6 |
| | Бензол | 4 | 1,2 |
| 220—278 | Другие углеводороды | 4 | 0,2 |
| | Образец ПВХ-азо | | |
| | Хлористый водород | 4 | 99,2 |
| | Бензол | 4 | 0,2 |
| | Другие углеводороды | 4 | 0,6 |

Скорость дегидрохлорирования трех полимеров изучалась в интервале температур 235—260° на первой стадии пиролиза. Разложение поливинилхлорида, которое по существу является реакцией дегидрохлорирования до температуры ~280°, по-видимому, имеет порядок $3/2$. Такая реакция описывается уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = kC^{3/2}.$$

После интегрирования получаем

$$C^{-1/2} = C_0^{-1/2} + 1/2kt,$$

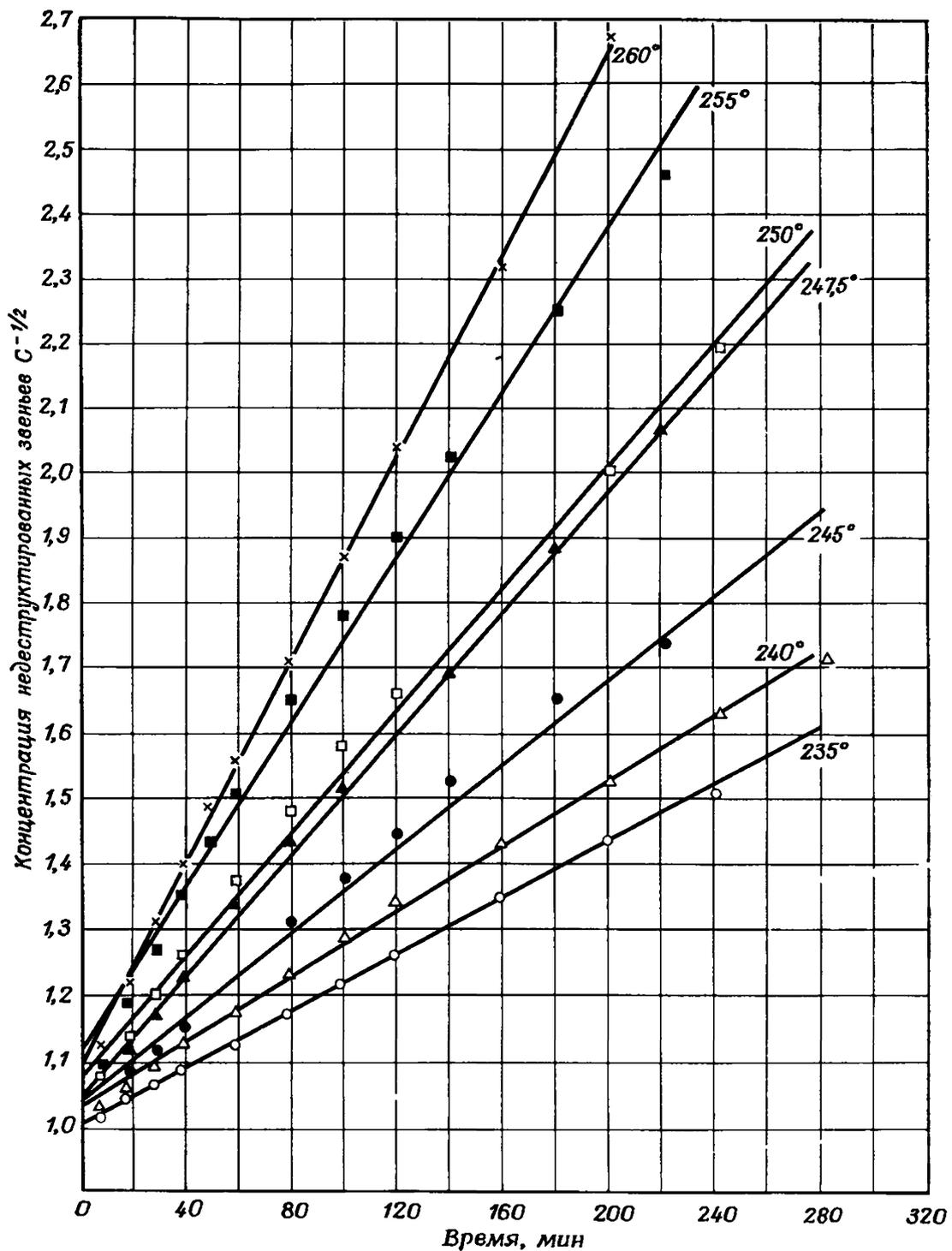
где C — относительное количество недеструктурированных звеньев, или количество HCl, оставшееся в образце ко времени t , деленное на количество HCl в исходном образце; C_0 — исходное количество недеструктурированных звеньев, т. е. 1; k — удельная скорость реакции. Соответствие результатов эксперимента реакции $3/2$ -порядка видно, например, из рис. 70, где приводится зависимость между

ТАБЛИЦА 82

Масс-спектрометрический анализ летучих после вторичного 30-минутного пиролиза полимера при 400° [23]

| | Количество летучих, мол. % (в среднем) | | |
|-------------------|--|----------|---------|
| | ПВХ-γ | ПВХ-п.б. | ПВХ-азо |
| Хлористый водород | 3,2 | — | 6,2 |
| Этилен | 16,6 | 19,1 | 16,2 |
| Этан | 7,6 | 9,9 | 9,3 |
| Пропилен | 15,1 | 3,4 | 9,8 |
| Пропан | — | 5,3 | 7,0 |
| Бутен | — | 11,1 | — |
| Бутан | 0,7 | 5,8 | 3,8 |
| Пентадиен | 1,6 | — | 1,4 |
| Пентен | 4,9 | 9,7 | 6,6 |
| Пентан | — | 3,2 | — |
| Бензол | 16,6 | 15,1 | 8,4 |
| Гексадиен | 1,7 | — | 1,7 |
| Гексен | 5,5 | 2,3 | 5,6 |
| Гексан | 2,1 | 2,6 | 3,5 |
| Толуол | 9,4 | 8,1 | 8,7 |
| Гептадиен | 2,8 | — | 1,4 |
| Гептен | 2,0 | — | 1,8 |
| Стирол | 0,2 | 0,4 | 0,4 |
| Ксилол | 4,5 | — | 3,4 |
| Октадиен | 3,2 | — | 2,9 |
| Пропенилбензол | 1,2 | — | 0,8 |
| Пропилбензол | 1,1 | — | 1,1 |
| Этиленхлорид | — | 4,0 | — |
| Водород | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Метан | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Окись углерода | <0,1 | <0,1 | <0,1 |

$S^{-1/2}$ и временем реакции для случая пиролиза поливинилхлорида, полученного при γ -облучении мономера. В табл. 83 приводятся константы скорости термической деструкции образцов поливинилхлорида, полученных тремя различными способами. Логарифмические кривые Аррениуса позволили определить величину энергии активации термической деструкции; 26 ккал/моль для ПВХ-азо, 30 ккал/моль для ПВХ-п. б. и 32 ккал/моль для ПВХ- γ .



Р и с. 70. Зависимость концентрации недеструктурированных мономерных звеньев в поливинилхлориде, полученном с помощью γ -облучения, от длительности пиролиза при различных температурах [23].

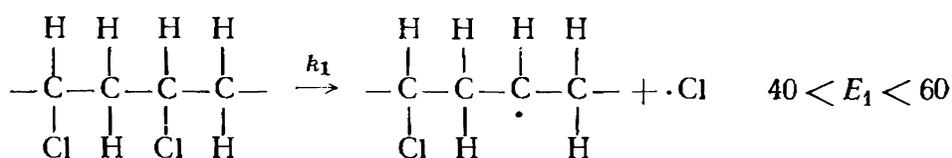
ТАБЛИЦА 83

Константы скоростей термической деструкции поливинилхлорида [23]

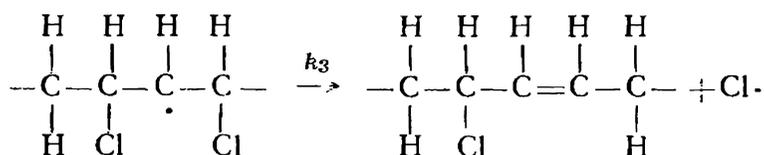
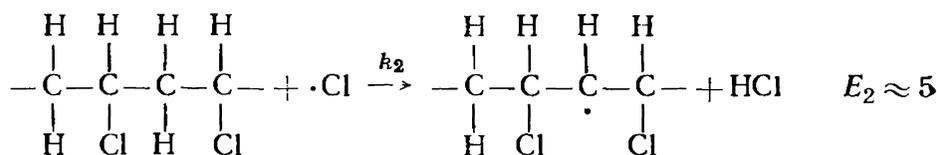
| Температура пиролиза, °С | <i>k</i> , в единицах $C^{-1/2}/мин$ | | |
|-----------------------------|---|---|--|
| | ПВХ-γ, <i>k</i> · 10 ³ /мин | ПВХ-п.б. <i>k</i> · 10 ³ /мин | ПВХ-азо <i>k</i> · 10 ³ /мин |
| 235 | 4,3 | 4,0 | 18,4 |
| 240 | 5,1 | 5,8 | 24,0 |
| 245 | 6,5 | 8,1 | 30,4 |
| 247,5 | 9,3 | — | — |
| 250 | 9,5 | 10,4 | — |
| 255 | 12,8 | 13,8 | — |
| 260 | 15,8 | 17,8 | — |

Стромберг [23] и др. предположили, что дегидрохлорирование поливинилхлорида протекает как цепной процесс, который включает следующие стадии.

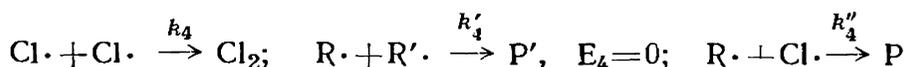
Инициирование:



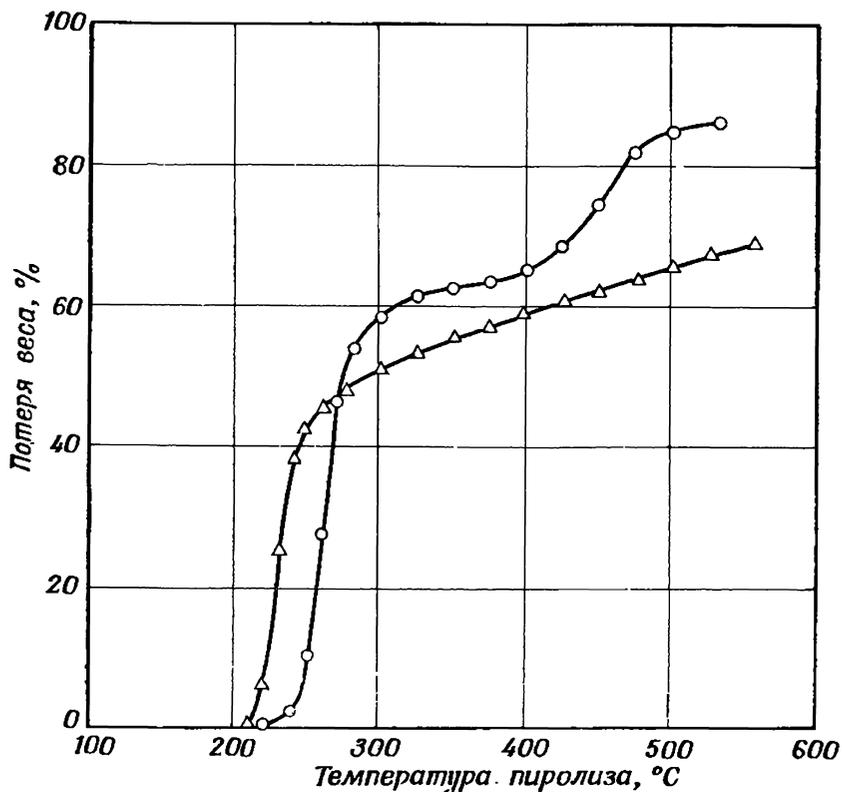
Рост цепи:



Обрыв цепи:



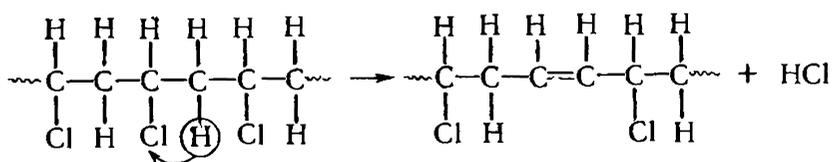
Можно себе представить и другую цепную реакцию дегидрохлорирования при температурах ниже 300°. Связь углерод — хлор самая слабая в поливинилхлориде и поэтому с нее начинается распад полимера и по второму механизму. Вслед за разрывом связи C—Cl может произойти отрыв атома водорода от соседнего углеродного



Р и с. 71. Зависимость глубины процесса от температуры пиролиза в атмосфере азота [24].

○ поливинилхлорид; Δ поливинилиденхлорид.

атома и образование двойной связи в основной цепи:



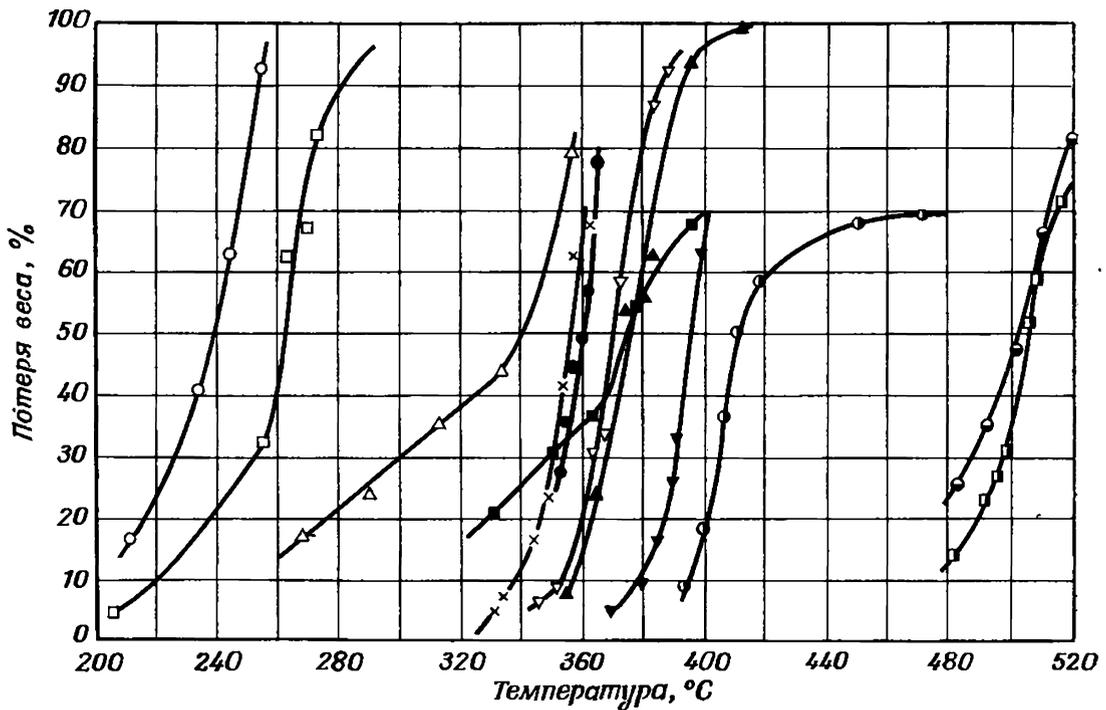
Атомы хлора, находящиеся в β -положении к двойной связи, отрываются теперь легче, чем атомы хлора, находящиеся в α -положении. Процессы образования сопряженных двойных связей и выделения хлористого водорода протекают как цепная реакция.

Поливинилиденхлорид по термическому поведению близок поливинилхлориду. Уинслоу и др. [24] нагревали образцы этих двух полимеров весом 100—200 мг под азотом при атмосферном давлении. Образцы полимера были высокой чистоты, их получали в отсутствие инициаторов. Температуру пиролиза поднимали со скоростью $100^\circ/\text{час}$ при постоянной регистрации потери веса. Результаты опытов показаны на рис. 71. Для обоих полимеров наблюдается быстрая потеря веса в интервале температур $225\text{—}275^\circ$. Анализ летучих

показывает, что потеря веса происходит главным образом за счет выделения хлористого водорода. Кривые, полученные Уинслоу, очень близки результатам, описанным Стромбергом (см. рис. 69).

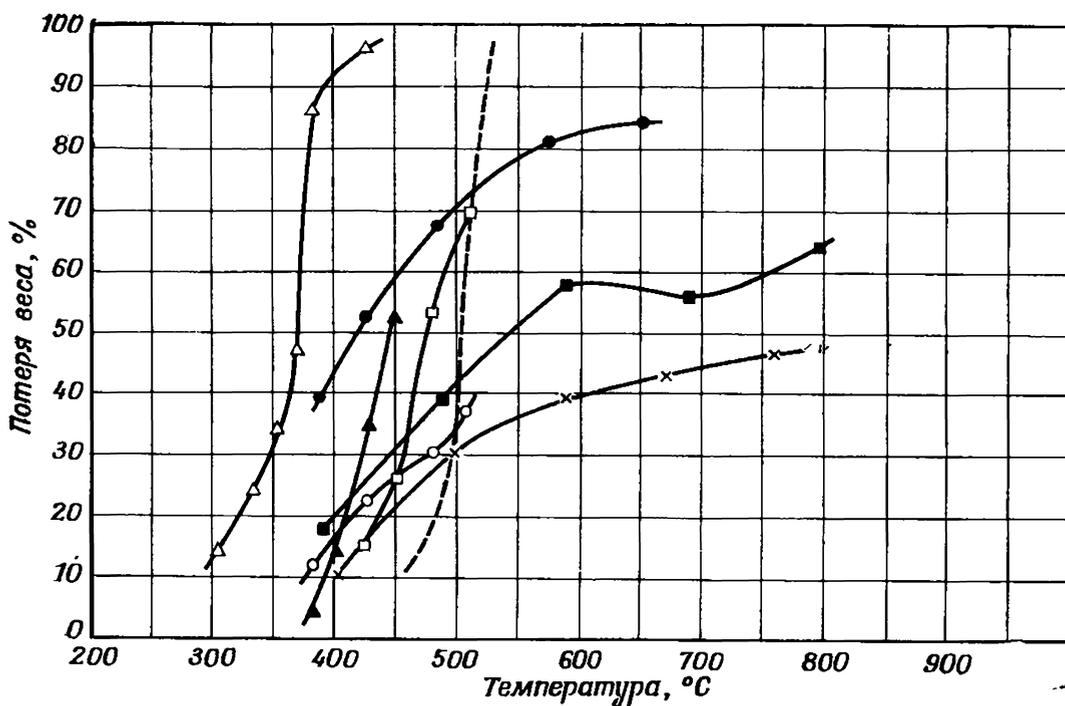
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Райт [25] исследовал относительную термостабильность некоторых полиолефинов, галогензамещенных полиолефинов, полифенилена и полифениленоксидов. Пиролиз проводили в вакууме, а в некоторых случаях также в атмосфере кислорода. Образец полимера нагревали в течение 2 час при каждой температуре с регистрацией потери веса. Прибор, использованный в этой работе, был подобен пружинным весам, показанным на рис. 8, I и 8, II, за исключением того, что вместо вольфрамовой пружины использовалась кварцевая. Нижняя часть камеры весов была сделана из плавленого кварца с тем, чтобы можно было работать при высоких температу-



Р и с. 72. Потеря веса различных фторсодержащих полимеров после 2-часового нагревания в вакууме при различных температурах (каждая точка — результат отдельного опыта) [25].

- сополимер трифторнитрозометана и трифторэтилена; □ сополимер трифторнитрозо-
- метана и тетрафторэтилена; △ полигексафторпентадипат; × политрифторхлорэтилен;
- сополимер винилиденфторида (36%) и трифторхлорэтилена (64%); ▽ сополимер ви-
- нилиденфторида (55%) и трифторхлорэтилена (45%); ▲ сополимер винилиденфторида
- (77%) с трифторхлорэтиленом; ■ сополимер октафторциклогексана-1,3 и бутадиена;
- ▼ сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена; ○ полнвинилиденфторид; ●
- сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена; □ политетрафторэтилен.



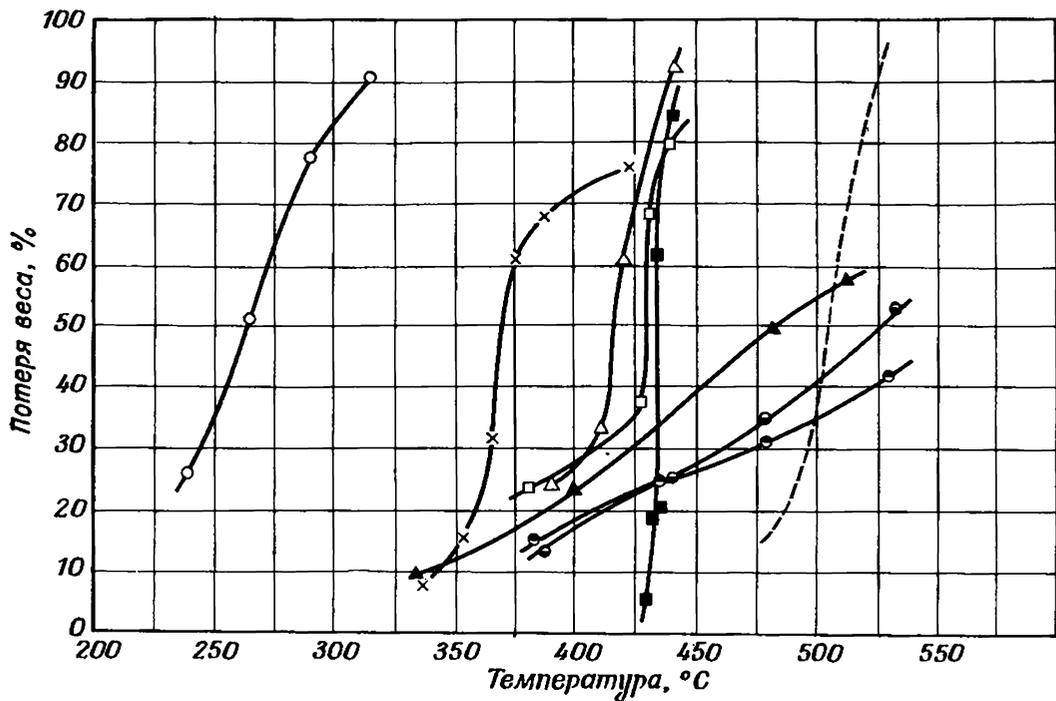
Р и с. 73. Потеря веса различных полифениленоксидов после 2-часового нагревания в вакууме при различных температурах (каждая точка соответствует отдельному опыту) [25].

Δ поли-*n*-тетрахлорфениленоксид; ● сополимер *n*-2,6-дибромфениленоксида и *o*-4,6-дибромфениленоксида; ▲ поли-*n*-2,6-дибромфениленоксид; □ поли-*n*-2,6-дихлорфениленоксид; ■ сополимер *n*-фениленоксида и *o*-4-бромфениленоксида; ○ поли-*n*-фениленоксид; × полн-*m*-фениленоксид; — — — политетрафторэтилен.

рах. Вес образцов не превышал 5—10 мг, так как по наблюдениям Мадорского [26] и Этертона [27] при пиролизе бóльших образцов возможно разбрызгивание полимера.

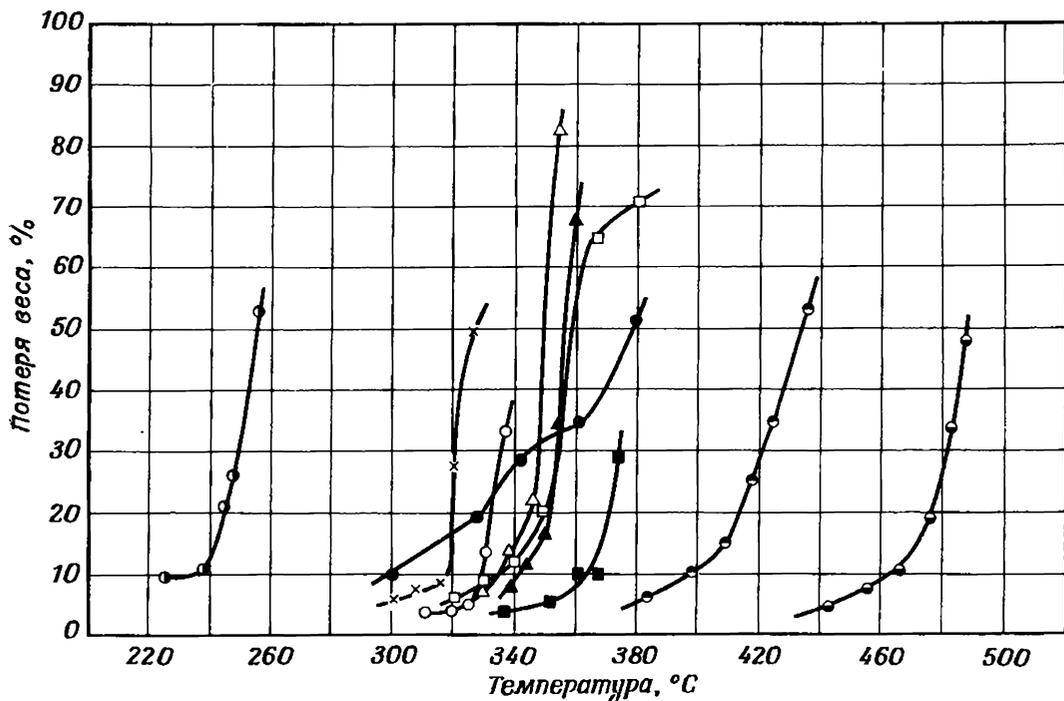
Результаты исследования приводятся на рис. 72—75 в виде интегральной зависимости потери веса от температуры. На рис. 72—74 приведены результаты опытов, проводившихся в вакууме, а на рис. 75 — результаты, полученные при пиролизе в атмосфере кислорода при давлении 300 мм рт. ст. Длительность нагревания при указанной на рисунках температуре составляла 2 час в каждом опыте. Каждый значок на рисунках (кружок, квадратик и т. д.) показывает результаты отдельного опыта. Все полимеры, приведенные на рис. 72—75, как оказалось, обладают меньшей термостабильностью по сравнению с политетрафторэтиленом, за исключением тех случаев, когда наблюдалась самостабилизация некоторых полимеров.

В табл. 84 приводится энергия активации и порядок реакции термической деструкции в вакууме и в атмосфере кислорода для ряда фторсодержащих полимеров и сополимеров.



Р и с. 74. Потеря веса различных полифениленов после 2-часовой выдержки в вакууме при различных температурах (каждая точка на кривых соответствует отдельному опыту) [25].

○ поли-*n*-тетраметилфениленметилен; × поли-*n*-2,5-диметоксифениленэтилен; △ поли-*n*-2,5-диметилфениленметилен; ■ поли-*n*-тетраметилфениленэтилен; □ поли-*n*-фениленэтилен; ▲ поли-*n,n'*-дифениленметилен; ● поли-*m*-фенилен; ● поли-*n*-фенилен; - - - политетрафторэтилен.



Р и с. 75. Потеря веса различных фторсодержащих полимеров после 2-часового нагревания в атмосфере кислорода при различных температурах и давлении 300 мм рт. ст. (каждая точка кривых соответствует отдельному опыту) [25].

● сополимер трифторнитрозометана и тетрафторэтилена; × сополимер винилиденфторида (55%) и трифторхлорэтилена (45%); ○ сополимер винилиденфторида (77%) и трифторхлорэтилена (23%); △ сополимер винилиденфторида (36%) и трифторхлорэтилена (64%); ▲ полихлортрифторэтилен; □ поливинилиденфторид; ● сополимер октафторциклогексана-1,3 и бутадиена; ■ сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена; ● сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена; ● политетрафторэтилен.

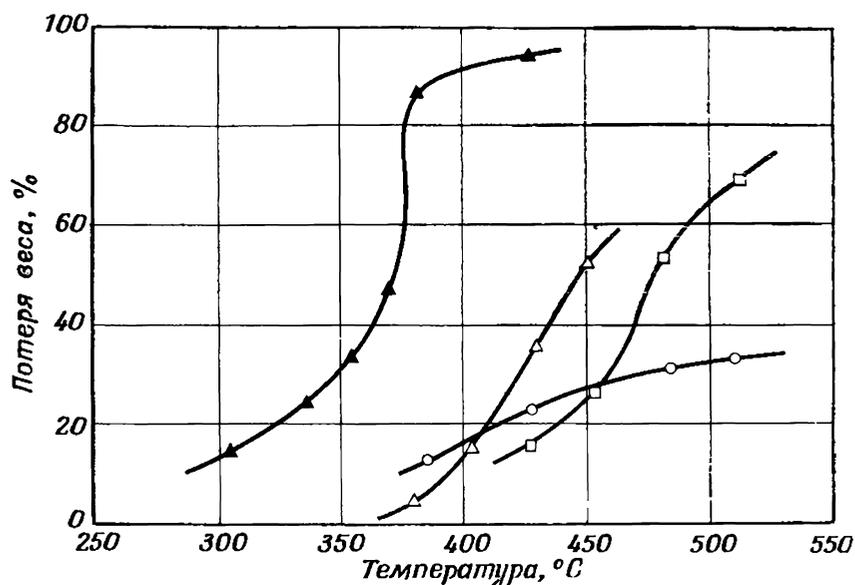
При изучении термической стабильности галогенированных полифениленоксидов, пригодных в качестве высокотемпературных теплоносителей, Голден [28] нагревал эти полимеры в вакууме при температурах вплоть до 800°, длительность нагревания образца при

ТАБЛИЦА 84

Энергия активации и порядок реакции термической деструкции фторсодержащих полимеров и сополимеров [25] в вакууме и в атмосфере кислорода

| Полимер | В вакууме | | В кислороде | |
|---------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | кажущийся порядок реакции | энергия активации, ккал/моль | кажущийся порядок реакции | энергия активации, ккал/моль |
| Политетрафторэтилен | Первый | 76 | Первый | 78 |
| Сополимер $CF_2=CH_2/C_3F_6$ | » | 73 | » | 66 |
| Политрифторхлорэтилен | | | | |
| Образец № 1 | Нулевой | 61 | Нулевой | 63 |
| Образец № 2 | » | 49 | | |
| Образец № 3 | » | 50 | | |
| 81% $CF_2=CFCI/19%$ $CF_2=CH_2$ | » | 68 | 0 | 41 |
| 47% $CF_2=CFCI/53%$ $CF_2=CH_2$ | » | 50 | » | 35 |
| 33% $CF_2=CFCI/67%$ $CF_2=CH_2$ | » | 54 | » | 36 |
| Сополимер $CF_2=CH_2/C_3H_6$ | » | 46 | | |
| Сополимер $CF_2=CH_2/C_3F_6$ | » | 48 | | |
| высоковязкий | | | | |
| Сополимер CF_3NO/C_2F_4 | Первый | 56 | | |
| Сополимер CF_3NO/C_2F_3H | » | 47 | | |

каждой выбранной температуре равнялась 2 час. На рис. 76 сравнивается термическая стабильность некоторых из исследованных полимеров по потере веса до температуры 510°. Результаты пиролиза при более высоких температурах вплоть до 800° показаны в табл. 85. Как следует из приведенных в табл. 85 результатов, замещение водорода бензольного кольца бромом приводит к существенно большему снижению термостабильности по сравнению с таким же (2,6) замещением на хлор. Далее, чем больше атомов водорода в бензольном ядре замещено на галоген, тем ниже стабильность полимера. Заметная на рис. 76 тенденция к самостабилизации полимеров



Р и с. 76. Потеря веса у различных полифениленоксидов после 2-часового нагревания в вакууме при различных температурах (каждая точка на кривых соответствует отдельному опыту) [28].

▲ политетрахлорфениленоксид; Δ поли-2,6-дибромфениленоксид; □ поли-2,6-дихлорфениленоксид; ○ полифениленоксид.

объясняется образованием поперечных связей и карбонизацией образцов во время пиролиза. Эта тенденция особенно заметна при пиролизе полифениленоксида.

ТАБЛИЦА 85

Потери веса полифениленоксидов при температурах до 800° [28]

| Полиоксид | Температура начала потери веса, °C | Общая потеря веса, % при | | | | | |
|--------------------|------------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 300° | 400° | 500° | 600° | 700° | 800° |
| Тетрахлорфенилен- | 275 | 3 | 25 | 88 | 93 | 98 | 98 |
| 2,6-Дибромфенилен- | 220 | 2 | 5 | 52 | 76 | 85 | 88 |
| 2,6-Дихлорфенилен- | 425 | — | — | 20 | 69 | 76 | 77 |
| Фенилен- | 285 | 3 | 10 | 18 | 24 | 31 | 31 |

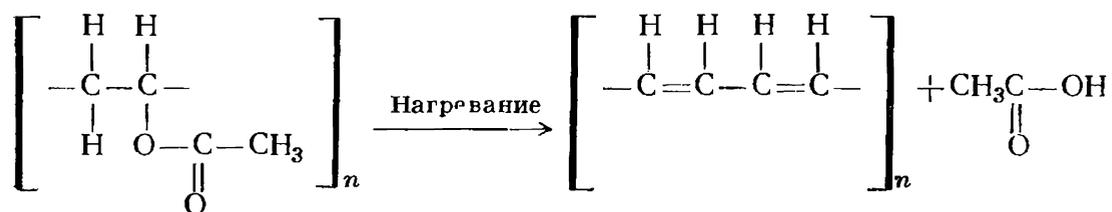
ЛИТЕРАТУРА

1. Swartz F., Bull. Soc. chim. belges, 42, 114 (1933).
2. Lewis R. F., Naylor A., J. Am. Chem. Soc., 69, 1968 (1947).
3. Rogers J. C., Cady G. H., J. Am. Chem. Soc., 73, 3513 (1951).
4. Steupenberg R. K., Cady G. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 4165 (1952).

5. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., Sedlak V. A., J. Research Nat'l Bur. Standards, **51**, 327 (1953).
6. Florin R. E., Wall L. A., Brown D. W., Hymo L. A., Michaelson J. D., J. Research Nat'l Bur. Standards, **53**, 121 (1954).
7. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **55**, 223 (1955).
8. Wall L. A., Michaelson J. D., J. Research Nat'l Bur. Standards, **56**, 27 (1956).
9. Michaelson J. D., Wall L. A., J. Research Nat'l Bur. Standards, **58**, 327 (1957).
10. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **63A**, 261 (1959).
11. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **64A**, 513 (1960).
12. Wall L. A., Donadio R. E., Pummer W. J., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4846 (1960).
13. Wall L. A., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **65A**, 227 (1961) и частное сообщение.
14. Madorsky S. L., Straus S., Soc. Chem. Ind., № 13, 60 (1961).
15. Wall L. A., Antonucci J. M., Straus S., Tryon M., Soc. Chem. Ind., Monogr. № 13, 295 (1961).
16. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **66A**, 401 (1962).
17. Cattrell T. L., The Strengths of Chemical Bonds, London, 1958.
18. Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **62**, 219 (1959).
19. Straus S., Wall L. A., Soc. Plastic Engrs. J., January, 1964, p. 56.
20. Brown D. W., Wall L. A., J. Polymer Sci., **3**, 330 (1963). p. 300.
21. Fearn J. E., Wall L. A., Soc. Plastic Eng. Transact., **3**, 231 (1963)
22. Pummer W. J., Wall L. A., Soc. Plastic Engrs J., July, 1963, p. 220.
23. Stromberg R. R., Straus S., Achhammer B. G., J. Polymer Sci., **35**, 355 (1959).
24. Winslow F. H., Baker W. O., Yager W. A., Proc. First and Second Conferences on Carbon, February, 1956, pp. 93—102.
25. Wright W. W., Soc. Chem. Ind., Monogr. № 13, 248 (1961).
26. Madorsky S. L., J. Polymer Sci., **9**, 133 (1952).
27. Atherton A., J. Polymer Sci., **5**, 373 (1950).
28. Golden J. H., Soc. Chem. Ind., № 13, 231 (1961).

VI. ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Изучая термическую деструкцию поливинилацетата, Грасси [1] обнаружил, что этот полимер устойчив в вакууме при температуре до 190°. Выше этой температуры он распадается на уксусную кислоту и полиацетилен.



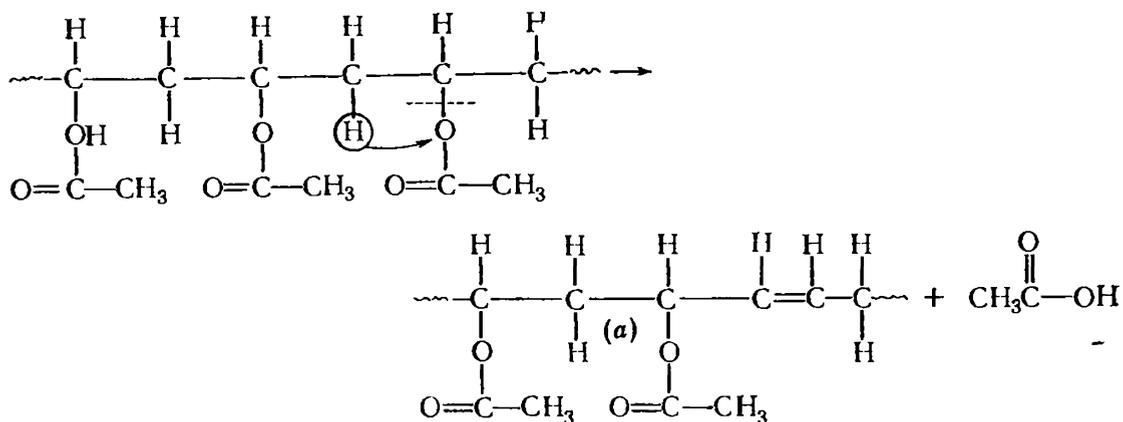
Пиролиз проводили в приборе, показанном на рис. 5 и 6.

Мономер, использованный при получении поливинилацетата, предварительно перегоняли в атмосфере CO_2 . После удаления растворенных газов мономер перегоняли в вакууме и собирали в ампулы, содержащие очищенную перекись бензоила в количестве, эквивалентном 0,025% связанной уксусной кислоты. Ампулы запаивали в атмосфере углекислого газа. Полимеризацию проводили при 50°. Полимер был получен с выходом 16% высаживанием в смесь воды и метанола (4 : 1). Средний молекулярный вес полимера (осмометрия) был равен $340\,000 \pm 20\,000$.

Пиролиз проводили при 213, 240 и 235°. Главной составной частью газообразных продуктов пиролиза оказалась уксусная кислота. Ее собирали и титровали 0,0265 н. раствором едкого натра. Образование уксусной кислоты в процессе пиролиза поливинилацетата Грасси объяснял цепной реакцией, инициирование которой происходит за счет отщепления молекулы уксусной кислоты на конце полимерной цепи и образования двойной связи. Эта реакция приводит к образованию уксусной кислоты и полиацетилена.

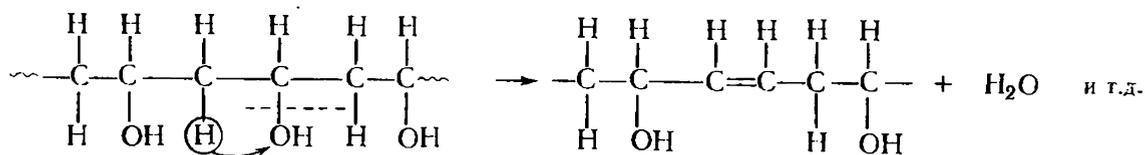
Цепная реакция образования уксусной кислоты может протекать по другому механизму, начинаясь с теплового разрыва связи углерод — кислород. Такие связи слабее углерод-углеродных связей и при нагревании полимера рвутся в первую очередь. Эти разрывы могут происходить беспорядочно вдоль всей цепи (по закону слу-

чая). Разрыв углерод-кислородной связи сопровождается отрывом атома водорода от соседнего углеродного атома и образованием уксусной кислоты. Это приводит к появлению двойных связей в цепи полимера.



Поскольку теперь связь углерод — кислород (a) находится в β -положении к двойной связи, она разрывается легче, чем остальные связи С — О. Таким образом, образование уксусной кислоты происходит по механизму цепной реакции. В некоторых случаях ацетатный свободный радикал может отрывать атом водорода от другой молекулы полимера; такая межмолекулярная реакция приводит к сшиванию полимера.

В процессе термической деструкции поливинилового спирта при низких температурах происходит выделение воды [2]. Деструкция этого полимера, вероятно, также происходит по механизму цепного процесса, как и в случае поливинилацетата. После образования двойной связи в полимерной цепи происходит ослабление связи С — ОН, находящейся в β -положении к двойной связи.



Ввиду того что полимеры типа подивинилацетата, поливинилового спирта и поливинилхлорида (гл. V) теряют почти 100% соответственно кислоты или воды в результате нагревания при относительно низких температурах, они могут служить исходным материалом при получении чистого углерода. Жильберт и Киплинг [2] изучили карбонизацию полимеров такого типа. В случае поливинилацетата и поливинилового спирта использовались промышленные образцы полимеров, не содержащие пластификатора. Образцы

весом 5 г нагревали в кварцевой трубке (ампуле) под азотом или в вакууме при различных температурах.

Образцы в виде гранул весом 1 г пиролизовали в две стадии. Сначала образец нагревали до 250° и выдерживали при этой температуре 24 час. Завершение первой стадии контролировалось по весу

ТАБЛИЦА 86

Состав летучих при карбонизации полимеров до 900° [2]

| Компоненты ^а | Поливинилацетат | Поливиниловый спирт |
|---|-----------------|---------------------|
| H ₂ | 8,6 | 10,7 |
| CO | 10,5 | 33,5 |
| CH ₄ | 28,4 | 23,9 |
| C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ | 19,9 | 14,5 |
| CO ₂ | 11,6 | 22,0 |
| Неидентифицированное вещество | 6,4 | 21,1 |
| Фракция V ₂₅ | 188,0 | 139,0 |
| Итого | 273,4 | 264,7 |

^а Содержание компонентов дано в миллиграммах на 1 г образца, выдержанного при 250°.

остатка. Затем остаток нагревали до 900°, собирали летучие продукты и анализировали их. В табл. 86 приведены данные, полученные при изучении термической деструкции поливинилацетата и поливинилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grassie N., Trans. Faraday Soc., 48, 379 (1952).
2. Gilbert J. B., Kipling J. J., Fuel, XII, 249 (1962).

VII. ПОЛИАКРИЛАТЫ

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Вотинов и др. в 1942 г. первыми попытались измерить скорости термической деструкции полиметилметакрилата и изучить механизм его термической деструкции [1]. Они изучали пиролиз образцов полимера в атмосфере азота при температурах 350, 400 и 450° и установили, что энергия активации деструкции полиметилметакрилата составляет 25 ккал/моль. Их интерпретация процесса основывалась на теории Куна, согласно которой линейные полимеры начинают деструктироваться, по существу, за счет случайных разрывов углерод-углеродных связей цепи. Это привело бы в случае полиметилметакрилата к образованию целой серии осколков. Но, как мы теперь знаем, этого в действительности не происходит: при пиролизе полиметилметакрилата в интервале температур 150—500° образуется почти со 100%-ным выходом мономер. В этом отношении полиметилметакрилат — один из наиболее интересных полимеров. Это был первый полимер, у которого было обнаружено образование мономера за счет цепного процесса термической деструкции.

Грасси и его коллеги [2, 3, 4] провели обширное исследование термической деструкции этого полимера. Ввиду того что летучие продукты состояли из мономера, обладающего высокой упругостью паров при комнатной температуре, для измерения скорости деструкции ими был использован метод измерения давления. Применявшийся в этих исследованиях прибор был показан на рис. 5 и 6.

По мнению Грасси, теория случайных разрывов полимерной цепи, выдвинутая Куном [5] для объяснения гидролитической деструкции высокомолекулярных соединений, не объясняет термической деструкции винильных полимеров, в особенности тех, которые при термической деструкции образуют большое количество мономера. Симха [6] высказал предположение, что образование мономеров обусловлено последовательным отщеплением мономера от конца цепи. Позднее Блатц и Тобольский [7] выдвинули идею, что термическая деструкция происходит как последовательное отщепление мономера, и в этом смысле она противоположна полимеризации. Механизм деполимеризации по Блатцу и Тобольскому [7] существенно не отличается от механизма термической деструкции, предложенного в работе Симха [6]. Однако ни тот, ни другой механизмы не могли объяснить изменения среднего молекулярного веса поли-

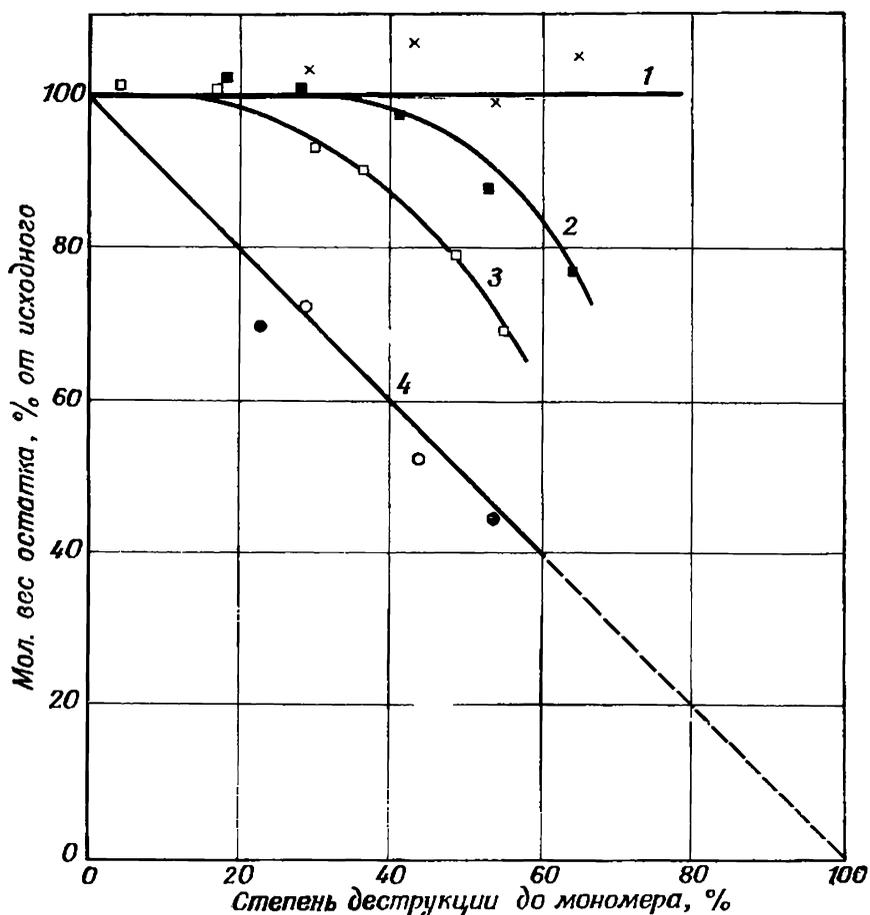
мера в ходе пиролиза, а также того факта, что в продуктах пиролиза в основном содержится мономер (наряду с более крупными фрагментами).

Грасси и Мелвил [4] изучили изменение в ходе пиролиза молекулярного веса образцов полиметилметакрилата. Мономер очищали, встряхивая его несколько раз с водным раствором едкого натра. Полимеризация проводилась при 80—100° в присутствии 0,5—5% перекиси бензоила. Величина молекулярного веса полученных образцов находилась в обратной зависимости от температуры полимеризации и количества взятого для реакции инициатора. Результаты пиролиза четырех различных образцов полиметилметакрилата показаны на рис. 77 в виде кривых зависимости молекулярного веса полимерного остатка от количества выделившихся летучих (в виде мономера). Молекулярный вес полимерного остатка, полученного при пиролизе образца с молекулярным весом 44 300, не изменяется до выделения 65% летучих (кривая 1). Молекулярный вес остатка образцов с молекулярным весом 94 000 и 179 000 остается постоянным до 30- и 20%-ной конверсии соответственно, а затем резко снижается (до 70—80% от первоначальной величины) при степени превращения полимера в мономер, приблизительно равной 60%. Кривая 4 рис. 77 отражает изменение молекулярного веса полимера с молекулярным весом 725 000. Кривая имеет линейный характер до 60%-ной конверсии.

Согласно Грасси и Мелвилу, кривая термической деструкции образца полиметилметакрилата с молекулярным весом 725 000 (кривая 4, рис. 77) свидетельствует в пользу механизма термической деструкции, по которому вслед за случайными разрывами цепей происходит отщепление мономера от концов цепей, т. е. имеет место процесс, обратный полимеризации. Кривая молекулярного веса постепенно приближается к нулю при 100%-ной деструкции полимера. Что касается образцов полимера с меньшим молекулярным весом, то предполагается, что стационарное состояние у них наступает уже на начальной стадии процесса благодаря быстрому исчезновению коротких цепей в результате последовательного отщепления мономера от концов полимерных цепей. Молекулярный вес полимерного остатка сохраняется постоянным до 20—30%-ной деструкции, а затем начинает постепенно снижаться.

Такое же исследование по определению молекулярного веса полимерного образца в ходе термической деструкции выполнил Харт [8]. Он использовал два вида полиметилметакрилата. Образец А был получен полимеризацией мономера в присутствии 0,6% перекиси бензоила, средневесовой молекулярный вес его был равен 150 000. Для получения образца Б чистый мономер без инициатора помещали в откачанные ампулы, которые выдерживали при температурах от —25 до —35°. По данным светорассеяния, молекулярный

ГЛАВА VII



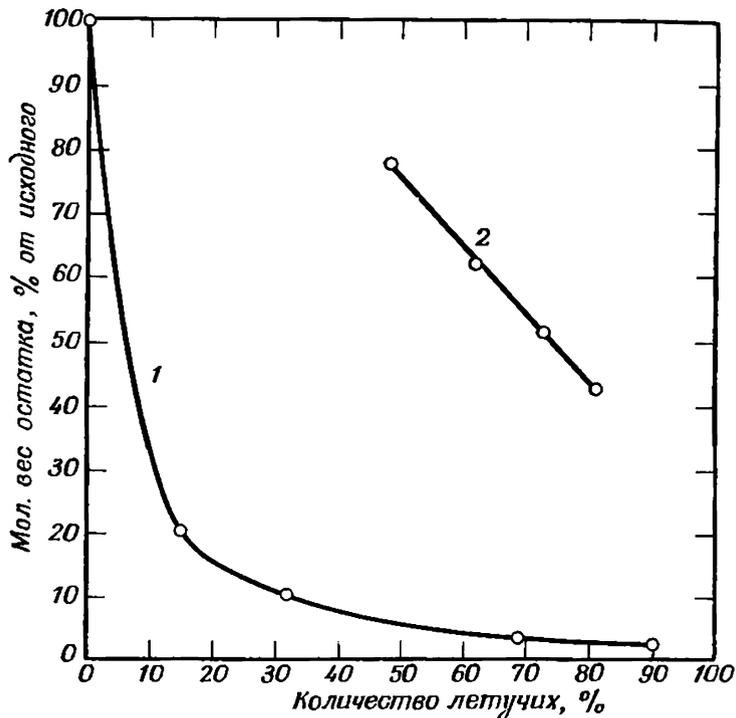
Р и с. 77. Изменение молекулярного веса образцов полиметилметакрилата в ходе термической деструкции.

Исходный молекулярный вес образцов: 1 — 44 300; 2 — 94 000; 3 — 179 000; 4 — 725 000 [4].

вес полимера составлял 5 100 000. Пиролиз полимеров А и Б проводили в приборе, показанном на рис. 3. В конце каждого эксперимента взвешивали твердый остаток и определяли его молекулярный вес вискозиметрическим методом. Для этого был сконструирован специальный полумикровискозиметр с разбавлением полимера [9]. На рис. 78 представлена зависимость молекулярного веса твердого остатка полимеров А и Б в ходе пиролиза от количества выделившихся при этом летучих (или от потери веса образца). На рисунке указаны значения средневесового молекулярного веса, вычисленные по характеристической вязкости:

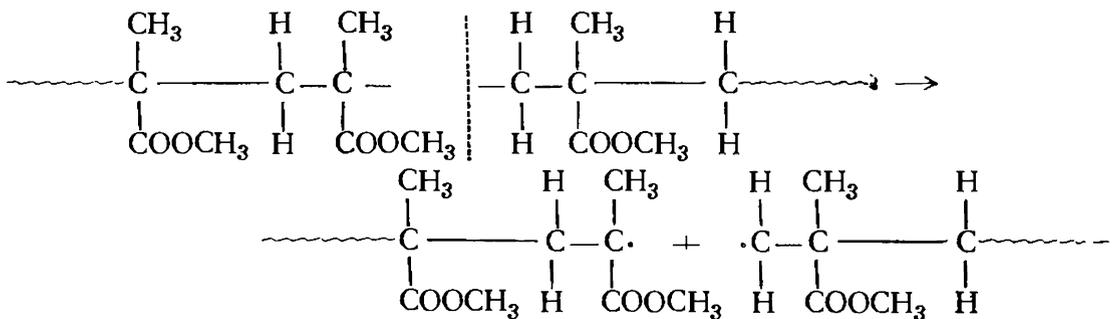
$$[\eta] = 3,54 \cdot 10^{-5} M_w^{0,643}.$$

Константы этого уравнения были найдены заранее на основании определений молекулярного веса полимеров А и Б методом светорассеяния и по характеристической вязкости образцов. Найденное уравнение хорошо согласуется с литературными данными для растворов цолиметилметакрилата в хлороформе [10, 11].

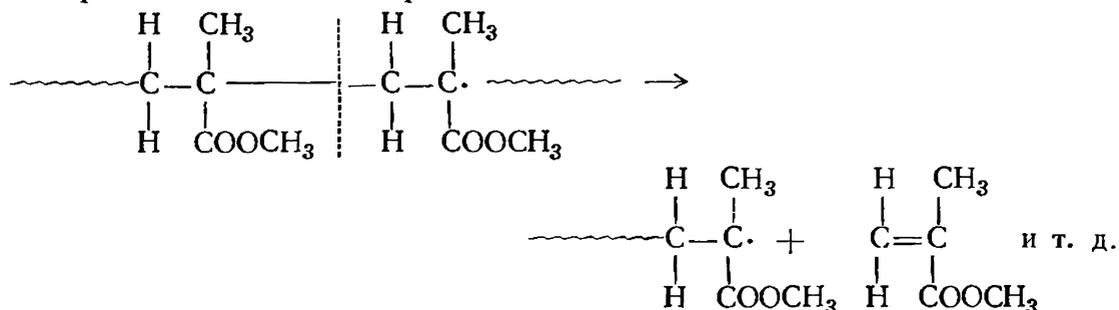


Р и с. 78. Изменение молекулярного веса образцов полиметилметакрилата в ходе термической деструкции при 320° [8].
 1 — полиметилметакрилат А, молекулярный вес 150 000; 2 — полиметилметакрилат Б, молекулярный вес 5 100 000.

Сравнивая кривые, приведенные на рис. 77 и 78, легко увидеть, что результаты обеих серий экспериментов хорошо согласуются друг с другом. Так, чем выше молекулярный вес исходного полимера, тем резче его падение в ходе термической деструкции. Это можно объяснить следующим образом. Деструкция полиметилметакрилата начинается случайными разрывами полимерной цепи. Эти разрывы не сопровождаются переносом атомов водорода к месту разрыва из-за пространственных препятствий, которые создаются группами CH_3 и COOCH_3 , находящимися при каждом втором углеродном атоме цепи, причем эти углеродные атомы являются четвертичными. Поэтому разрыв цепи полимера приводит к появлению двух свободных радикалов:



Свободные радикалы затем распадаются по цепному механизму с образованием мономера:



При этом цепная деполимеризация либо успевает дойти до конца, прежде чем макрорадикал улетучится, либо происходит диспропорционирование макрорадикалов. В обоих случаях в пиролизате окажется только мономер. По-видимому, чем больше начальная длина цепочки полимера, тем резче происходит снижение молекулярного веса в ходе деструкции, т. е. процент снижения молекулярного веса тем больше, чем выше процент конверсии. Это можно увидеть из сравнения кривых, показанных на рис. 77 и 78, а также из данных табл. 87.

ТАБЛИЦА 87

Термическая стабильность полиметилметакрилата в зависимости от длины цепи при выделении 50% летучих^a [4,8]

| Молекулярный вес исходного полимера | Молекулярный вес остатка, % от исходного | Молекулярный вес остатка | Исследователь |
|-------------------------------------|--|--------------------------|---------------|
| 44 000 | 100 | 44 000 | Грасси |
| 94 000 | 98 | 92 000 | Грасси |
| 150 000 | 77 | 102 000 | Харт |
| 179 000 | 80 | 143 000 | Грасси |
| 650 000 | 45 | 293 000 | Грасси |
| 725 000 | 45 | 326 000 | Грасси |
| 5 100 000 | 8 | 402 000 | Харт |

^a На основе кривых, приведенных на рис. 77 и 78.

Измеряя скорости деструкции полиметилметакрилата на различных стадиях термической деполимеризации, Грасси и Мелвилл [2] обнаружили, что энергия активации увеличивается со степенью деструкции. Так, при пиролизе образца полиметилметакрилата, полученного полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, энергия активации при степени конверсии полимера в мономер 0 (начало), 2, 4, 6 и 8% соответственно равна 32,0; 33,7; 36,0; 37,8

и 39,5 ккал/моль. Авторы предположили, что увеличение энергии активации можно объяснить некоторым упрочнением связей в полимере в ходе термической деструкции. Однако возможно и другое объяснение роста величины энергии активации. Оно заключается в том, что на первых стадиях деполимеризации разрываются более слабые связи, обусловленные присутствием в полимере перекиси бензоила. После этого в полимере остаются только более прочные углерод-углеродные связи. Эта точка зрения была убедительно подтверждена исследованиями Национального бюро стандартов США.

В этих исследованиях [12—14] использовались образцы полиметилметакрилата А и Б, аналогичные применявшимся Хартом [8]. Опыты проводили в вакуумном приборе типа сосуда Дьюара. В табл. 88 приводятся полученные результаты. Оказалось, что

ТАБЛИЦА 88

Пиролиз полиметилметакрилата в вакууме [12]

| Температура пиролиза ^а , °С | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, вес. % | |
|---|--------------------------|------------------------------------|-----------------|
| | | V _{пир} | V ₂₅ |
| Полимер А (мол. вес 150 000) ^б | | | |
| 268 | 38,3 | 4,7 | 95,3 |
| 273 | 43,9 | 5,7 | 94,3 |
| 285 | 46,5 | 4,5 | 95,5 |
| 318 | 74,3 | 2,9 | 97,1 |
| | | Среднее 4,5 | 95,5 |
| Полимер Б (мол. вес 5 100 000) ^в | | | |
| 246 | 3,6 | 17,0 | 83,0 |
| 259 | 4,4 | 13,4 | 86,6 |
| 279 | 6,6 | 17,8 | 82,2 |
| 279 | 7,2 | 4,6 | 95,4 |
| 281 | 9,9 | 12,7 | 87,3 |
| 304 | 21,8 | 6,2 | 93,8 |
| 304 | 23,3 | 6,9 | 93,1 |
| 319 | 35,2 | 4,2 | 95,8 |
| 324 | 40,4 | 0,9 | 99,1 |
| 330 | 71,5 | 6,9 | 93,1 |
| 349 | 86,6 | 2,4 | 97,6 |
| 354 | 97,2 | 10,7 | 89,3 |
| | | Среднее 8,6 | 91,4 |

^а Длительность нагревания каждого образца 30 мин.

^б Вес образцов колебался в пределах 100—150 мг.

^в Вес образцов колебался в пределах 16—58 мг.

полимер Б более термостабилен, чем полимер А. Так, количество летучих при 30-минутной экспозиции образца А при 318° составляет 74,3%, а образца Б при 319° —35,2%. Значения температуры полураспада T_h полимеров А и Б равны 283 и 327° соответственно.

Количество газообразных продуктов пиролиза, летучих при -190° , фракция V_{-190} , не превышает 0,1% от веса всех летучих. По данным масс-спектрометрии, эта фракция состоит из СО и СО₂. Фракция $V_{\text{пир}}$ составляет в среднем 4,5% для полимера А и 8,6% для полимера Б. Молекулярный вес этой фракции, полученной при пиролизе полимера А, равен 686 (по данным микрокриоскопии в камфоре). Фракция V_{25} в обоих случаях содержит исключительно мономер.

В другой серии опытов [14] исследовался пиролиз полиметилметакрилата марки Б при температурах до 1200° . Опыты проводили в приборе, показанном на рис. 3 и 4. В табл. 89 приведены резуль-

ТАБЛИЦА 89

Пиролиз полиметилметакрилата в вакууме при высоких температурах

| № опыта | Вес образца, мг | Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | | |
|---------|-----------------|--|-----------------------|-------------------------------|----------|------------|
| | | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} | V_{-190} |
| 1 | 10,3 | 500 | 100 | 3,6 | 96,4 | 0 |
| 2 | 9,9 | 500 | 100 | 2,3 | 97,7 | 0 |
| 3 | 8,5 | 800 | 100 | 11,2 | 88,7 | 0,1 |
| 4 | 11,3 | 800 | 100 | 8,8 | 91,1 | 0,1 |
| 5 | 9,8 | 1200 | 100 | 5,0 | 29,4 | 65,6 |
| 6 | 9,8 | 1200 | 100 | 8,2 | 26,2 | 65,6 |

таты пиролиза. При 1200° , как показывают результаты этого исследования, значительная часть газообразных продуктов, фракция V_{-190} , образуется за счет фракции мономера V_{25} . Из табл. 90, в которой приводятся результаты масс-спектрометрического анализа объединенных фракций V_{25} и V_{-190} , следует, что выход мономера метилметакрилата $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ при температуре 1200° составляет лишь $\sim 13\%$. В то же время в летучих продуктах обнаружены заметные количества водорода, метана, этилена, этана, пропилена, окиси углерода и углекислого газа.

Высокотемпературный пиролиз полиметилметакрилата, как и многих других органических полимеров, сопровождается вторичными процессами крекинга мономера и больших по размеру первичных продуктов деструкции. Если полученную в результате пиролиза при температурах 800 и 1200° фракцию V_{25} выдержать в кон-

ТАБЛИЦА 90

Анализ летучих, полученных при пиролизе полиметилметакрилата в вакууме при высоких температурах [14]

| Компоненты ^а | Темпера- тура пиролиза, °С | 500 | | 800 | | 1200 | | |
|--|-------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | № опыта | 1 б | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| H ₂ | | | — | — | — | — | 0,9 | 1,1 |
| CH ₄ | | | — | — | — | — | 5,9 | 6,3 |
| C ₂ H ₂ | | | — | — | — | — | 2,6 | 3,5 |
| C ₂ H ₄ | | | — | — | 0,7 | 0,7 | 5,3 | 4,7 |
| C ₂ H ₆ | | | — | — | — | — | 1,4 | 1,1 |
| C ₃ H ₄ | | | 0,7 | 1,0 | 0,3 | 1,4 | 6,7 | 6,6 |
| C ₃ H ₄ O | | | — | — | 0,3 | 0,8 | — | — |
| C ₃ H ₆ | | | — | — | 0,1 | 0,7 | 8,2 | 5,6 |
| C ₃ H ₆ O | | | — | — | 0,3 | — | — | — |
| C ₄ H ₄ | | | — | — | 0,4 | — | 1,2 | 0,5 |
| C ₄ H ₆ | | | — | — | 0,3 | — | 1,4 | 3,0 |
| C ₄ H ₈ | | | — | — | 2,0 | 1,0 | 1,3 | 2,0 |
| C ₅ H ₈ O ₂ | | | 93,0 | 95,4 | 80,5 | 83,1 | 16,5 | 9,3 |
| C ₅ H ₈ | | | — | — | 0,3 | — | — | — |
| C ₅ H ₁₀ | | | — | — | 1,0 | 1,0 | 0,7 | 2,0 |
| C ₅ H ₁₂ | | | — | — | 0,7 | — | — | — |
| C ₆ H ₆ | | | 0,1 | — | 0,2 | — | 1,8 | 1,9 |
| CO | | | 2,3 | 0,8 | 0,6 | 1,8 | 31,3 | 31,4 |
| CO ₂ | | | 0,3 | 0,5 | 1,1 | 0,7 | 9,8 | 12,8 |
| V _{пир} | | | 3,6 | 2,3 | 11,2 | 8,8 | 5,0 | 8,2 |
| Итого | | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Содержание компонентов дано в вес.% от суммы летучих.

^б Номера опытов те же, что и в табл. 89.

денсированном состоянии в ловушках более 24 час, то происходит обратный пиролизу процесс полимеризации, который может исказить результаты эксперимента. Поэтому анализ фракции V₂₅ производился в тот же день.

Другая серия опытов [15] по высокотемпературному пиролизу полиметилметакрилата в вакууме была выполнена в приборе, показанном на рис. 15. Летучие продукты анализировали методом газовой хроматографии (табл. 91). Состав газообразных продуктов,

суммарное количество которых указано в табл. 91, определяли отдельно для опытов, проводимых при 825 и 1025° (табл. 92). Судя

ТАБЛИЦА 91

Хроматографический анализ летучих,
полученных при пиролизе полиметилметакрилата [15]

| Компоненты ^a | Температура пиролиза, °С | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 425 | 525 | 625 | 725 | 825 | 875 | 1025 |
| Газы | Следы | 3,6 | 4,2 | 18,2 | 60,3 | 73,6 | 76,3 |
| Метанол | — | — | Следы | Следы | Следы | Следы | Следы |
| Этанол | — | — | Следы | Следы | 0,6 | 0,5 | 0,4 |
| Метилакрилат | — | Следы | Следы | Следы | Следы | Следы | Следы |
| Метилпропионат | Следы | Следы | 0,4 | 0,5 | 0,7 | 0,2 | 0,3 |
| Метилизобутират | Следы | Следы | 0,4 | 0,5 | 0,8 | 2,5 | 3,0 |
| Метилметакрилат | 99,4 | 96,2 | 94,7 | 80,6 | 37,4 | 23,2 | 19,9 |
| Остаток | Нет | Нет | Нет | Нет | Нет | Нет | Нет |

^a Содержание компонентов дано в вес.% от суммы летучих.

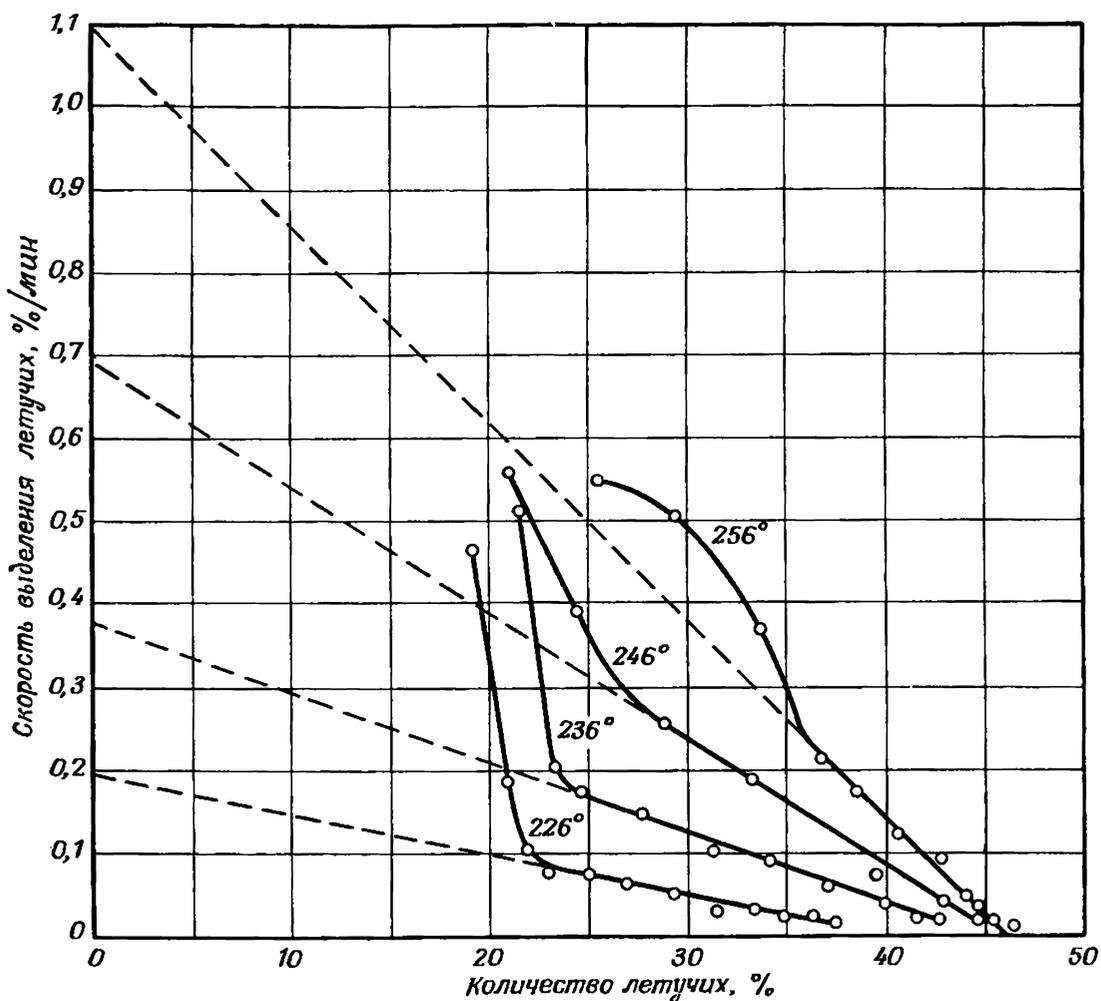
ТАБЛИЦА 92

Хроматографический анализ газообразной фракции пиролиза
полиметилметакрилата [15]

| Компоненты ^a | Температура пиролиза, °С | |
|-------------------------|--------------------------|------|
| | 825 | 1025 |
| Метан + СО | 47,9 | 12,4 |
| Этан | 8,4 | 2,2 |
| Углекислый газ | 18,5 | 42,6 |
| Этилен | 12,6 | 24,9 |
| Ацетилен | 12,6 | 17,9 |

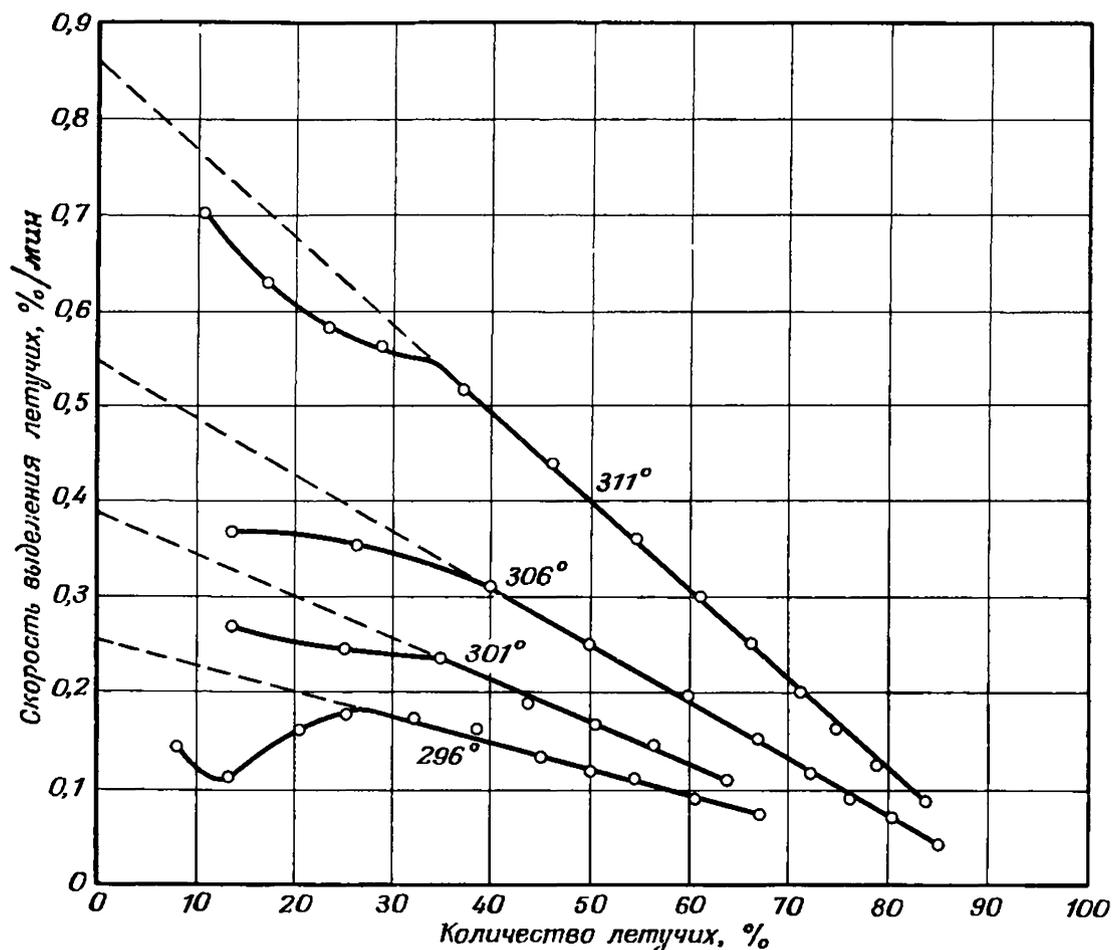
^a Содержание компонентов дано в вес.% от всей газовой фракции (см. табл. 91).

по результатам анализа, имеется лишь качественное соответствие между табл. 91 и 92, с одной стороны, и табл. 90 — с другой. Скорость термической деструкции полиметилметакрилата изучалась в вакуумном приборе с вольфрамовыми пружинными весами [13]. Схема прибора приведена в гл. II, рис. 8. Для исследования были взяты те же образцы полимеров А и Б, которые использовались при изучении состава продуктов пиролиза.



Р и с. 79. Скорости выделения летучих при различной глубине конверсии полиметилметакрилата А с молекулярным весом 150 000 [13].

Образец А после 1-часового нагревания на воздухе при 90° и 30-минутного нагревания при 115° не менял своего первоначального веса. Однако после нагревания при 150° в вакууме до постоянного веса в течение 160 мин потеря веса составляет 7,12%. Масс-спектрометрический анализ показал, что летучие содержат (в процентах от веса образца) 7,07% метилметакрилата, 0,32% бензола и 0,03% воды. По-видимому, в исходном образце содержался мономер, который и испарялся при нагревании образца в вакууме. Поэтому при определениях скорости термической деструкции образцы предварительно выдерживали в вакууме в течение 160 мин при 150° . Результаты определения скорости деструкции представлены на рис. 79 в виде зависимости скорости выделения летучих от суммарного количества летучих (или от потери веса образца). Скорость образования летучих на первых стадиях термической деструкции настолько велика, что нельзя производить отсчет значений вплоть до 23%-

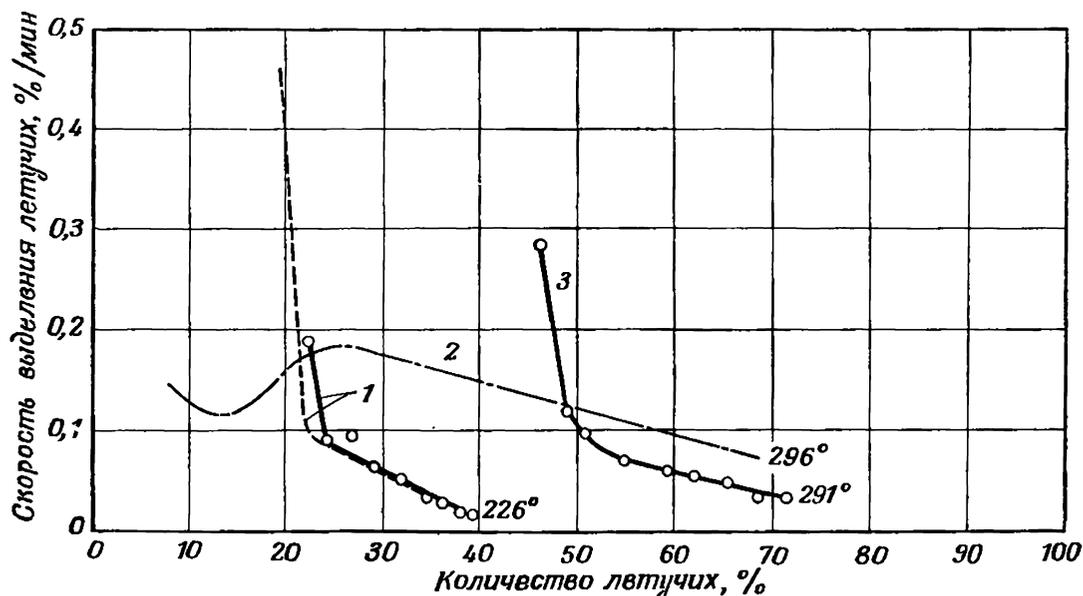


Р и с. 80. Скорости выделения летучих при различной глубине конверсии полиметилметакрилата Б с молекулярным весом 5 100 000 [13].

ной конверсии при 226° и ~37%-ной конверсии при 256°. После этого кривые приобретают линейность и величины скорости при выделении 40—47% летучих приближаются к нулевым значениям.

Образцы полимера Б (молекулярный вес 5 100 000) также подвергали предварительному нагреву в вакууме при 150° в течение 160 мин и лишь затем использовали их для оценки скорости деструкции. В ходе такой предварительной обработки они теряли 0,34% своего начального веса. Выделившиеся при этом летучие содержали 0,29% мономера, 0,04% бензола и 0,01% воды. На рис. 80 представлены кривые изменения скорости выделения летучих в зависимости от их суммарного количества, полученные для образцов, прошедших такую обработку. Максимумы указанных кривых, за исключением кривой скорости деструкции при 311°, соответствуют 25—35%-ной потере веса, и все они после прохождения максимума приобретают линейность, приближаясь к нулю при выделении 100% летучих.

Начальная скорость для обоих полимеров была найдена экстраполяцией линейной части кривых до пересечения их с осью ординат (рис. 79 и 80). В табл. 93 приводятся условия экспериментов и результаты изучения скорости термической деструкции полиметилметакрилата А и Б. Эти результаты в целом согласуются с результатами опытов Грасси и др. Высокие значения скорости на начальных стадиях деструкции полимера А, вероятно, объясняются присутствием в полимере слабых связей за счет присоединенных осколков перекиси бензоила. После удаления слабых связей остаток полимера приобретает большую устойчивость к пиролизу при соответствующей температуре, как это следует из кривых рис. 79, где выделение летучих практически прекращается по достижении 42—47% конверсии. Это предположение подтверждается также и результатами следующего эксперимента. Образец полимера А подвергли пиролизу при 226° до потери веса, равной ~40%. На рис. 81 сплошной линией показана кривая деструкции этого образца, а пунктиром — кривая пиролиза полимера А при температуре 226°, перенесенная с рис. 79. Остаток полимера А после 40%-ной конверсии подвергли повторному пиролизу при 291° до потери 70% веса (процент от веса исходного образца перед первым циклом пиролиза). Результаты этого опыта также представлены в виде сплошной кривой на рис. 81, а штрих-пунктиром показана кривая пиролиза полимера Б при 296°, приведенная ранее на рис. 80. Это сравнение дает возможность предположить, что после исчезновения слабых связей в полимере А остаток термически ведет себя подобно высокомолеку-



Р и с. 81. Скорости термической деструкции полиметилметакрилата А с молекулярным весом 150 000 (пиролиз в две стадии) и полиметилметакрилата Б с молекулярным весом 5 100 000 [13].

1 — полиметилметакрилат А, 2 — полиметилметакрилат Б, 3 — полиметилметакрилат А (остаток).

лярному полимеру Б. Небольшое различие объясняется более низкой температурой (291°) пиролиза полимерного остатка по сравнению с температурой пиролиза полимера Б (296°).

Судя по форме кривых скорости, реакция имеет первый порядок, за исключением начальной стадии деструкции. Можно принять, что в случае метилметакрилата случайные разрывы углерод-углеродных связей цепи макромолекулы не сопровождаются переносом атомов водорода к месту разрыва, а приводят к образованию

ТАБЛИЦА 93

Скорости термической деструкции полиметилметакрилата [13]

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Начальная скорость деструкции, % мин | Энергия активации, ккал/моль |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| Полимер А | | | | |
| 226 | 460 | 38 | 0,190 | 30 |
| 236 | 350 | 44 | 0,375 | |
| 246 | 260 | 45 | 0,690 | |
| 256 | 245 | 47 | 1,100 | |
| Полимер Б | | | | |
| 296 | 500 | 68 | 0,250 | 52 |
| 301 | 330 | 65 | 0,390 | |
| 306 | 470 | 86 | 0,545 | |
| 311 | 280 | 86 | 0,860 | |

пары свободных макрорадикалов, которые распадаются по цепному механизму с образованием мономера до тех пор, пока эти радикалы не исчезнут или пока не произойдет их рекомбинация. Из двух реакций — случайного разрыва (инициирование) и цепного отщепления мономера — первая, по-видимому, идет с меньшей скоростью. Поэтому она определяет скорость всего процесса термической деструкции полиметилметакрилата. В соответствии с этим процесс в целом протекает как реакция первого порядка.

ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТ

Изучение продуктов пиролиза полиметилакрилата [12] проводили в аппаратуре, описанной ранее в гл. II (рис. 1 и 2), а скорость термической деструкции [13] изучали на весах с вольфрамовой пружиной (рис. 8, I и 8, II). Все опыты проводили в вакууме. Твердый полимер был получен полимеризацией метилакрилата в бензоле при 70° с добавкой 0,1% перекиси бензоила. Полимер высаживали из бензола, промывали метанолом и сушили до постоянного веса.

ТАБЛИЦА 94
Пиролиз полиметилакрилата [12]

| № опыта | Температура пиролиза ^a , °C | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|---------|---|--------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ |
| 1 | 292 | 9,8 | 70,0 | 30,0 |
| 2 | 300 | 19,5 | 68,4 | 31,6 |
| 3 | 309 | 20,5 | 64,4 | 35,6 |
| 4 | 324 | 31,0 | 73,0 | 27,0 |
| 5 | 325 | 34,8 | 75,3 | 24,7 |
| 6 | 329 | 74,1 | 71,6 | 28,4 |
| 7 | 334 | 76,6 | 70,3 | 29,7 |
| 8 | 354 | 84,3 | 74,6 | 25,4 |
| 9 | 359 | 84,3 | 77,4 | 22,6 |
| 10 | 361 | 89,2 | 75,9 | 24,1 |
| 11 | 369 | 89,9 | 75,7 | 24,3 |
| 12 | 374 | 93,1 | 76,8 | 23,2 |
| 13 | 379 | 92,3 | 77,1 | 22,9 |
| 14 | 399 | 96,8 | 76,1 | 23,9 |
| | | | Среднее | 26,0 |

^a Длительность нагревания в каждом опыте 30 мин.

Результаты пиролиза полиметилакрилата представлены в табл. 94. Как видно из таблицы, фракция V₂₅ образуется в количестве 26% (в среднем). Она оказалась слишком сложной для масс-спектрометрического анализа, и поэтому ее разделили молекулярной перегонкой на две фракции: V₂₅ и V₋₈₀, т. е. фракцию, летучую при -80°, и фракцию, летучую при 25°, но конденсирующуюся при -80°. Эти фракции в среднем составляли соответственно 5,5 и 21,2% от всей суммы летучих. В табл. 95 приводится их состав. Молекулярный вес фракции V_{пир}, согласно данным микрокриоскопии в толуоле, оказался равным 633.

Таким образом, при пиролизе полиметилакрилата образуется лишь 0,7% (от всей суммы летучих) мономера, в то время как при пиролизе полиметилметакрилата выход мономера составляет ~95%. Продукты деструкции полиметилакрилата содержат в значительном количестве углекислый газ и метанол, а также фрагменты с довольно длинными цепочками, летучие при температуре пиролиза. Все это позволяет утверждать, что деструкция полиметилакрилата не связана с образованием свободных радикалов при

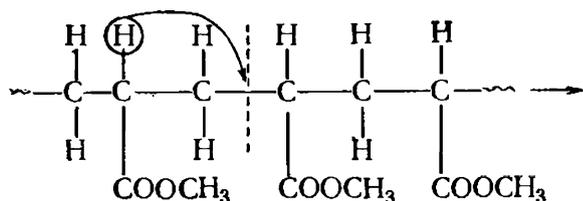
ТАБЛИЦА 95

Масс-спектрометрический анализ фракций V₋₈₀ и V₂₅, полученных при пиролизе полиметилакрилата [12]

| № опыта | Состав фракции V ₋₈₀ ^a , мол. % | | | | Средний мол. % | Средний вес. % от всей суммы летучих | |
|---|---|-------|-------|-------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | 1 | 7 | 10 | 13 | | | |
| Этилен | — | 0,7 | — | 1,5 | 0,6 | Следы | |
| Этан | — | — | — | 0,5 | Следы | » | |
| CH ₃ OH | 3,7 | — | 0,5 | — | 1,1 | 0,1 | |
| CO ₂ | 96,3 | 99,3 | 99,5 | 98,0 | 98,3 | 5,4 | |
| Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 5,5 | |
| № опыта | Состав фракции V ₂₅ , мол. % | | | | | Средний, мол. % | Средний вес. % от всей суммы летучих |
| | 1 | 3 | 5 | 10 | 13 | | |
| CH ₃ OH | 88,3 | 77,9 | 84,5 | 85,4 | 77,7 | 82,6 | 14,5 |
| CO ₂ | — | 16,7 | 5,1 | 6,9 | 12,4 | 8,3 | 2,0 |
| Метилакрилат | 1,2 | — | 3,9 | 2,3 | — | 1,5 | 0,7 |
| Метилметакрилат | 0,5 | — | 0,4 | 0,3 | — | 0,2 | 0,1 |
| Окисленные соединения от C ₄ до C ₈ | 10,0 | 5,4 | 6,1 | 5,1 | 9,9 | 7,4 | 3,9 |
| Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 21,2 |

^a Фракция V₋₈₀ получена конденсацией смеси двух фракций при — 80°; более летучую часть V₋₈₀ конденсировали в ловушке с температурой — 190°.

разрыве углерод-углеродных связей основной цепи. Механизм деструкции полимера можно представить следующим образом:



В результате такого хода термической деструкции полиметилакрилата мономер не образуется. Не ясно, однако, почему при пиролизе полиметилакрилата образуется большое количество метанола, а при пиролизе полиметилметакрилата он не образуется.

Ниже сравнивается структура элементарного звена различных полимеров, включая полиметилметакрилат и полиметилакрилат, и выход мономера при термической деструкции.

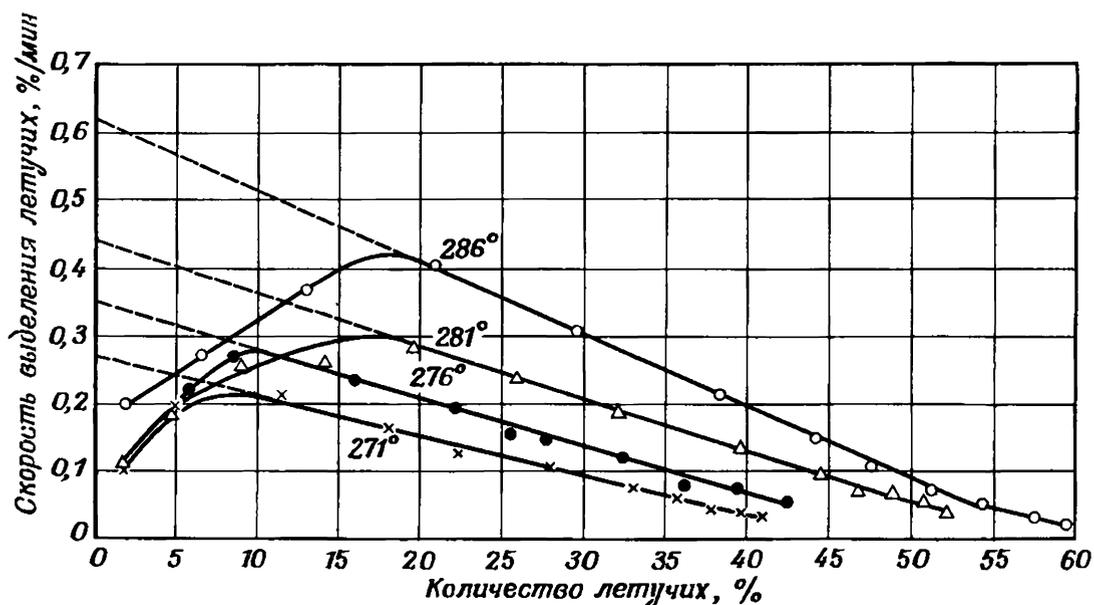
Это сравнение показывает, что чем больше атомов водорода в полиметиленовой цепочке замещено на боковые группы и чем больше эти боковые группы, тем выше выход мономера при пиролизе. Влияние пространственных затруднений особенно заметно при сравнении полиизобутилена, с одной стороны, и поли- α -метилстирола и полиметилметакрилата — с другой, а также при сравнении полипропилена с полистиролом и полиметилакрилатом. Однако не ясно, почему при пиролизе полистирола выход мономера выше, чем при

| Полимер | | Выход мономера, % от суммы летучих |
|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| Полиэтилен | $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ | 0,03 |
| Полипропилен | $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ | 0,17 |
| Полиизобутилен | $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 18,1 |
| Полистирол | $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ | 40,6 |
| Поли- α -метилстирол | $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ | 100 |

| Полимер | Структурная формула | Выход мономера, % от суммы летучих |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| Полиметилакрилат | $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{OCH}_3 \\ \quad \\ \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ | 0,7 |
| Полиметилметакрилат Б | $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{OCH}_3 \\ \quad \\ \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ | 91,4 |

пиролизе полиметилакрилата; это можно объяснить только тем, что значительная часть мономерного метилакрилата, образующегося в процессе пиролиза, неустойчива и претерпевает дальнейший распад с образованием углекислого газа, метанола и т. д.

Скорость термической деструкции полиметилакрилата [13] изучалась на термовесах с вольфрамовой пружиной. Условия опытов и полученные при этом результаты сведены в табл. 96. На рис. 82 показана зависимость скорости деструкции от количества летучих. Начальные скорости деструкции получены экстраполяцией линейных участков кривых до пересечения с осью ординат. Как видно из кривых рис. 82, по достижении 45—55%-ной конверсии наступает стабилизация потери веса, что может быть связано с протеканием процессов карбонизации или образованием двойных связей



Р и с. 82. Скорости термической деструкции полиметилакрилата [13].

ТАБЛИЦА 96

Определение скорости термической деструкции полиметилакрилата [13]

| Температура пиролиза, °С | Продолжитель- ность нагрева- ния, мин | Количество летучих, % | Начальная скорость дест- рукции, %/мин | Энергия актива- ции, ккал/моль |
|-----------------------------|---|--------------------------|--|-----------------------------------|
| 271 | 410 | 41,6 | 0,270 | 34 |
| 276 | 320 | 44,1 | 0,350 | |
| 281 | 370 | 52,6 | 0,445 | |
| 286 | 490 | 60,0 | 0,617 | |

за счет отрыва от полимерной цепи атомов водорода и образования метанола. Этим также можно объяснить отсутствие мономера в продуктах пиролиза полиметилакрилата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотников А., Кобеко П., Марей Ф., ЖФХ, **16**, 106 (1942).
2. Grassie N., Melville H. W., Disc. Faraday Soc., **2**, 377 (1947).
3. Grassie N., Melville H. W., Bull. Soc. chim. belges, **57**, 142 (1948).
4. Grassie N., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., **190**, 1 (1949).
5. Kuhn W., Ber., **63**, 1503 (1930).
6. Simha R., J. Appl. Phys., **12**, 569 (1941).
7. Blatz P. J., Tobolsky A. V., J. Phys. Chem., **49**, 77 (1945).
8. Hart V. E., J. Research Nat'l Bur. Standards, **56**, 67 (1956).
9. Hart V. E., J. Polymer Sci., **17**, 207 (1955).
10. Baxendale J. H., Bywater S., Evans M. G., J. Polymer Sci., **1**, 237 (1946).
11. Baysal B., Tobolsky A. V., J. Polymer Sci., **9**, 171 (1952).
12. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **50**, 165 (1953).
13. Madorsky S. L., J. Polymer Sci., **11**, 491 (1953).
14. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **66A**, 401 (1962).
15. Lehmann F. A., Brauer G. M., Anal. Chem., **33**, 673 (1961).

VIII. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЫ

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Некоторое время тому назад было установлено, что в результате сухой перегонки акрилонитрила образуется углеродистый остаток и дистиллаты основного характера.

Керн и Фернау [1] нашли, что если нагревать этот полимер при 400°, то образуются следы цианистого водорода. Бёрлант и Парсонс [2] исследовали пиролиз полиакрилонитрила в интервале температур от 200 до 320°. Использованный ими полимер был получен в виде порошка, средневязкостный молекулярный вес его был равен 130 000. Его очищали переосаждением из раствора в диметилформамиде. Элементарный анализ этого продукта после сушки в вакууме дал следующие результаты:

| | C, % | H, % | N, % |
|------------|-------|------|-------|
| Найдено | 67,32 | 5,95 | 26,50 |
| Рассчитано | 67,9 | 5,7 | 26,4 |

Образец весом 2—3 г помещали в колбу емкостью 250 мл; колбу погружали в масло или расплавленный металл, температура которого поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$. Летучие продукты деструкции удалялись с током сухого азота или воздуха. Аммиак и цианистый водород в отходящих газах поглощались избытком серной кислоты и затем количественно определялись обратным титрованием аммиаком и азотнокислым серебром. Водород определяли в масс-спектрометре. Дополнительные анализы были проведены с помощью ИК-спектров поглощения.

Полученные результаты показали, что при температуре ниже 200° полимер, по существу, не изменяется, но при этом у него появляется окраска, изменяющаяся от желтоватой до красной, переходящей затем в коричневую и, наконец, в сине-черную.

Изучение инфракрасных спектров поглощения остатков показало, что появление окраски и последующее ее изменение являются результатом постепенного замыкания в циклы соседних нитрильных групп.



Элементарный анализ остатка показал, что в процессе пиролиза содержание углерода остается практически таким же, в то время как содержание водорода и азота уменьшается (табл. 97).

ТАБЛИЦА 97

Элементарный анализ образцов полиакрилонитрила после нагревания при различных температурах

| Температура нагревания, °С | Длительность нагревания, мин | Цвет образца | Элементарный состав, % | | |
|----------------------------|------------------------------|--------------|------------------------|-----|------|
| | | | С | Н | N |
| В атмосфере азота | | | | | |
| 200 | 80 | Оранжевый | 65,7 | 5,6 | 25,7 |
| 200 | 840 | Оранжевый | 64,1 | 5,4 | 23,7 |
| 260 | 35 | Коричневый | 69,1 | 5,3 | 19,5 |
| 300 | 5 | Черный | 68,4 | 5,3 | 20,5 |
| 320 | 300 | Сине-черный | 70,2 | 4,5 | 14,9 |
| На воздухе | | | | | |
| 200 | 60 | Коричневый | 67,9 | 5,8 | 25,2 |
| 200 | 900 | Шоколадный | 58,7 | 3,6 | 23,9 |
| 260 | 35 | Черный | 67,6 | 4,4 | 20,3 |

Если температура ниже $\sim 210^\circ$, то выделяется только аммиак; при более высоких температурах образуется также цианистый водород. При 270° приблизительно через 250 мин выделяется максимум 8% аммиака от потенциально возможного количества. За то же самое время и при той же температуре менее 3% имеющихся нитрильных групп освобождается в виде HCN. Таким образом, 74 молекулы HCN образуются из полимерной цепи с коэффициентом полимеризации 2450. Скорость образования HCN приблизительно одинакова как на воздухе, так и в азоте. Пиролиз при 250° приводит к образованию легко полимеризующейся янтарного цвета жидкости (олигомера) в количестве 10—15% от веса полимера. Данные анализа ИК-спектров указывают на наличие в этом продукте ненасыщенных связей.

Изучение термической деструкции полиакрилонитрила в высоком вакууме в интервале температур $250\text{—}800^\circ$ было проведено Национальным бюро стандартов [3, 4]. Исследуемый материал был получен в виде порошка высокой степени чистоты, среднечисловой молекулярный вес его был равен 40 000. Изучение пиролиза при более низкой температуре было проведено в приборе, изображенном на рис. 3, а при более высокой температуре — в приборе, пока-

занном на рис. 4. Результаты этих исследований приведены в табл. 98. Соотношение фракций $V_{\text{пир}}/V_{25}$ было практически постоянным во всем исследованном интервале температур. Содержание фракций $V_{\text{пир}}$ и V_{25} по отношению к суммарному количеству летучих составляло в среднем из 15 опытов 88 и 12% соответственно.

ТАБЛИЦА 98
Пиролиз полиакрилонитрила [3, 4]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, вес. % | |
|---------|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} |
| 1 | 250 | 21,5 | 86,3 | 13,7 |
| 2 | 250 | 20,7 | 89,1 | 10,9 |
| 3 | 250 | 18,0 | 89,0 | 11,0 |
| 4 | 275 | 34,9 | 88,0 | 12,0 |
| 5 | 300 | 46,6 | 86,3 | 13,7 |
| 6 | 325 | 53,4 | 88,4 | 11,6 |
| 7 | 325 | 52,3 | 88,6 | 11,4 |
| 8 | 325 | 49,7 | 87,4 | 12,6 |
| 9 | 325 | 50,6 | 88,8 | 11,2 |
| 10 | 350 | 57,7 | 88,7 | 11,3 |
| 11 | 350 | 57,9 | 87,8 | 12,2 |
| 12 | 400 | 67,7 | 90,1 | 9,9 |
| 13 | 425 | 70,2 | 87,8 | 12,2 |
| 14 | 455 | 72,8 | 88,3 | 11,7 |
| 15 | 800 | 94,0 | 86,0 | 14,0 |
| | | Среднее | 88,0 | 12,0 |

Содержание фракции V_{-190} во всех случаях не превышало 0,1% от общего количества летучих; масс-спектрометрический анализ показал, что она состоит из водорода. Фракция V_{25} сразу после пиролиза представляла собой жидкость молочно-белого цвета. При стоянии цвет ее изменяется сначала от молочно-белого до рыжеватокоричневого, а затем до коричневого. Изменение цвета может быть связано с изменением состава главным образом в результате повторной полимеризации некоторых или всех составных частей этой фракции. Это находится в соответствии с данными, полученными Бёрлантом и Парсонсом [2]. Поэтому надежные результаты можно получить только в том случае, если проводить анализ по возможности сразу после того, как была собрана эта фракция. Результаты

масс-спектрометрического анализа приведены в табл. 99. После того как часть жидкой фракции V_{25} повторно заполимеризуется, компоненты незаполимеризовавшейся части начинают проявляться более отчетливо, и в результате будет получена искаженная картина анализа. Как видно из табл. 99, промежуток времени между сбором фракции и ее анализом колебался от 1 час до 1 недели. Даже в тех результатах, которые получены спустя только 2 час, наблюдаются значительные отклонения, но они гораздо надежнее полученных через промежуток времени от одного дня до недели.

В среднем количество цианистого водорода, акрилонитрила и винилацетонитрила во фракции V_{25} , собранной в опытах 1, 4 и 5, составляет соответственно 24, 43 и 31 мол. % от всей фракции или 2,9; 5,2 и 3,7 вес. % от исходного полимера.

Вероятно, причиной противоречивости полученных различными исследователями данных о составе продуктов пиролиза полиакрилонитрила является полимеризация, которая протекает в белой жидкости фракции V_{25} .

Так, Нагао и соавт. [5] сообщили, что при нагревании полиакрилонитрила в интервале температур $200-350^\circ$ в атмосфере азота или воздуха выделяется значительное количество HCN. В то же время Хоутс [6] нашел, что в случае пиролиза этого полимера при 400° образуются только следы HCN. Точно так же Бёрлант и Парсонс [2] обнаружили, что одним из продуктов разложения был аммиак, тогда как в работах, проведенных в Национальном бюро стандартов [3, 4], отмечалось, что аммиак в продуктах пиролиза найден не был.

С помощью микрорископии найдено, что средний молекулярный вес воскоподобной фракции янтарного цвета $V_{\text{пир}}$ — главной составной части продуктов пиролиза — равен 330 [3]. Остаток после пиролиза полиакрилонитрила представлял собой черный порошок. Ниже приведены данные микроанализа остатка после пиролиза при 500° и рассчитанный элементарный состав исходного вещества:

| | C, % | H, % | N, % |
|------------|------|------|-------|
| Найдено | 75,1 | 4,0 | 20,9 |
| Рассчитано | 67,9 | 5,69 | 26,38 |

При пиролизе при температурах вплоть до 800° полиакрилонитрил стремится постепенно к самостабилизации (табл. 98). Выход летучих при пиролизе этого полимера в зависимости от температуры пиролиза показан графически на рис. 83 [7] вместе с аналогичными кривыми, полученными для поливинилиденфторида и политривинилбензола. Для сравнения приведены также кривые, полученные для полиметилена и политетрафторэтилена.

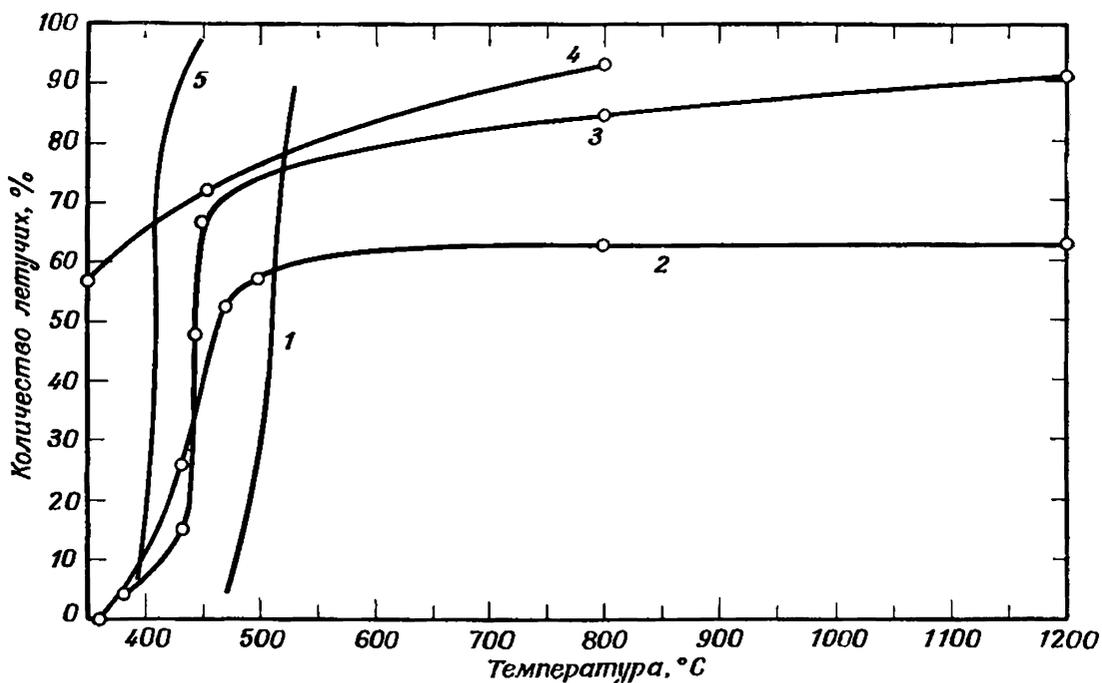
В случае полиакрилонитрила остаток не становится полностью карбонизованным; цепи макромолекул полиакрилонитрила упроч-

ТАБЛИЦА 99

Масс-спектрометрический анализ фракции V₂₅, полученной при пиролизе полиакрилонитрила [3]

| Компоненты ^а | Промежуток времени от окончания опыта до анализа | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|-----|----------|-----|
| | 1 — 2 час | | | | | | | 1 день | | 1 неделя | |
| | № опыта | 1 | 4 | 5 | 11 | 13 | 14 | 2 | 7 | 3 | 8 |
| Цианистый водород | | 34 | 22 | 16 | 68 | 66 | 63 | — | 28 | — | — |
| Акрилонитрил | | 36 | 45 | 49 | 10 | 7 | 6 | — | — | — | — |
| Винилацетонитрил | | 30 | 30 | 32 | 13 | 13 | 12 | 88 | 63 | 86 | 59 |
| Пиррол | | — | 3 | 3 | — | — | — | 12 | — | 14 | — |
| Ацетонитрил | | — | — | — | 3 | 6 | 10 | — | — | — | 22 |
| Бутиронитрил | | — | — | — | 2 | — | 3 | — | — | — | — |
| Пропионитрил | | — | — | — | 4 | 8 | 6 | — | 9 | — | 19 |
| Итого | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

^а Содержание компонентов дано в мол.% от летучих.

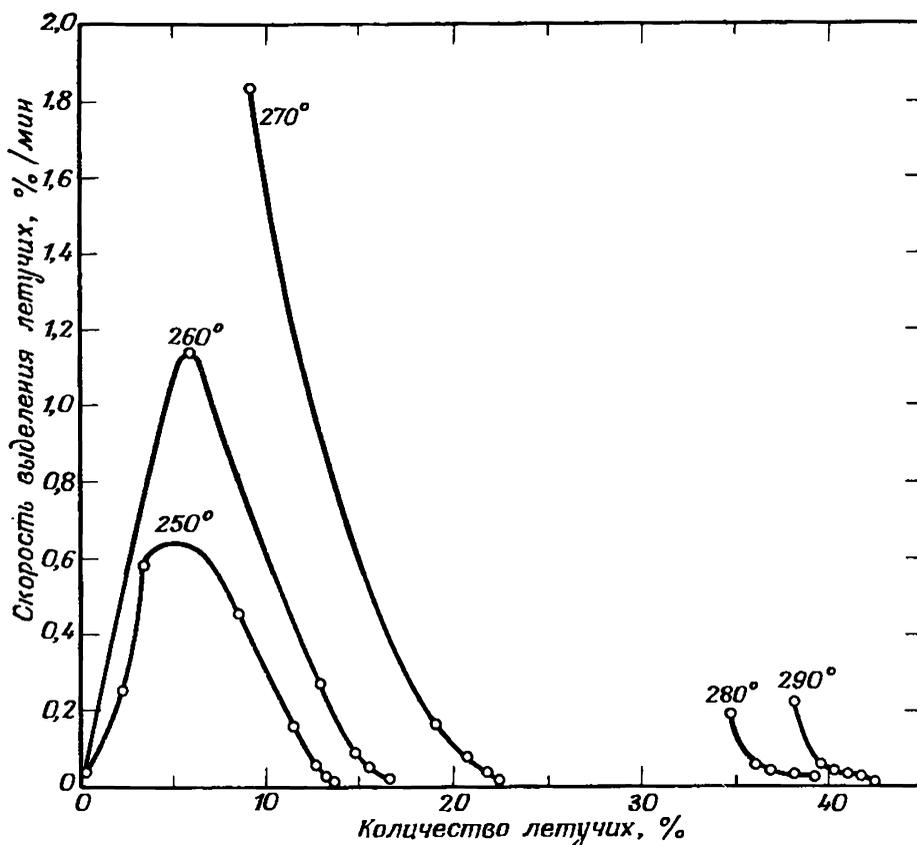


Р и с. 83. Относительная термическая стабильность теплостойких полимеров [4, 7].

1 — политетрафторэтилен; 2 — политривинилбензол; 3 — поливинилиденфторид; 4 — полиакрилонитрил; 5 — полиметилен.

няются благодаря образованию циклов и двойных связей и разлагаются лишь постепенно по мере возрастания температуры пиролиза. В ходе пиролиза политривинилбензола остаток превращается в сильно сшитую сетку и теряет весь свой водород в виде углеводородов, хотя и сохраняет при этом большую часть углерода. По своему поведению во время пиролиза полиакрилонитрил в какой-то мере сходен с поливинилиденфторидом, как это видно из графика, приведенного на рис. 83. Каждая точка на этом графике представляет данные отдельного опыта, в котором небольшой образец (около 20—50 мг) подвергался пиролизу в течение 30 мин при определенной температуре.

Скорости термической деструкции полиакрилонитрила исследовались с помощью пружинных весов с вольфрамовой пружиной и электронных термовесов. Результаты, полученные при применении пружинных весов, приведены на рис. 84, где показана зависимость скорости выделения летучих (% от веса образца в минуту) от количества летучих (процент от веса образца). Аналогичные исследования были проведены на электронных термовесах при температурах 218 и 228°. Кривые скорости при этих температурах имеют максимумы; однако при более высоких температурах: 270, 280 и 290°, максимальное значение скорости достигается так быстро (рис. 84), что не удастся определить ни начальную, ни максимальную скорость разложения.



Р и с. 84. Скорости термической деструкции полиакрилонитрила [3].

Форма кривых, имеющих максимумы, показывает, что реакция термической деструкции, по-видимому, протекает в две стадии.

ТАБЛИЦА 100

Скорости термической деструкции полиакрилонитрила [4]

| Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания | Потеря веса, % | Скорость, деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|--------------------------|-------------------------|----------------|-----------------------------|------------------------------|
| 218 | 22 час | 6,0 | 0,01 | 31 |
| 228 | 16 час 50 мин | 9,7 | 0,05 | |
| 240 | 1 час 40 мин | 11,8 | 0,36 | |
| 250 | 1 час 40 мин | 14,0 | 0,63 | |
| 260 | 1 час 40 мин | 16,5 | 1,14 | |

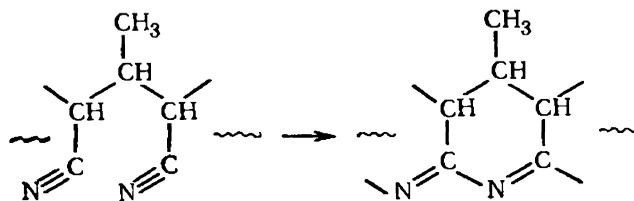
Очевидно, на первой стадии происходит быстрое выделение продуктов деструкции, главным образом HCN, акрилонитрила и ацетонитрила. После прохождения через максимум скорость постепенно

уменьшается и приближается к нулю при сравнительно небольшом суммарном выделении летучих.

Условия проведения некоторых опытов по определению скорости разложения приведены в табл. 100. Энергия активации, рассчитанная на основании максимальных значений скорости реакции, равна 31 ккал/моль.

ПОЛИМЕТАКРИЛОНИТРИЛ

Грасси и Макнейлл [10] подробно изучили термическую деструкцию полиметакрилонитрила с точки зрения изменения окраски во время нагревания при относительно низких температурах, используя инфракрасную спектроскопию для определения изменения окраски в зависимости от изменения структуры полимера. Они пришли к выводу, что в основном возникновение окраски происходит в результате связывания по типу цепной реакции соседних атомов углерода и азота вдоль цепи полимера, точно так же, как это было показано ранее для полиакрилонитрила:



Эту реакцию инициируют главным образом примеси, находящиеся в цепи полимера или на концах макромолекул. Мономер можно получить нагреванием полимера при температурах выше 200°, но из-за образования циклов (что имеет место уже при более низких температурах) выход мономера никогда не превышает 50%. Выход значительно уменьшается при нагревании образца в течение длительного периода времени при 150°. Полиметакрилонитрил, приготовленный из тщательно очищенного мономера, не окрашивается, если его нагревать при 120—220°; выход мономера при пиролизе такого полимера при 300° составляет 100%.

Различие в свойствах полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила напоминает аналогичное различие в поведении полиметакрилата и полиметилметакрилата. В обоих случаях замещение атома водорода цепи на метильную группу приводит к увеличению выхода мономера вплоть до 100%. Сходный пример представляет также пара полистирол — поли- α -метилстирол. Замена α -водородного атома в цепи на метильную группу в случае полиметилметакрилата, полиметакрилонитрила и поли- α -метилстирола приводит к образованию двух свободных радикалов на концах цепи при разрыве макромолекулы. Более детально такие различия были рассмотрены в гл. VII.

Молекулярный вес полимера оказывает значительное влияние на начальную скорость выделения летучих из полиакрилонитрила, нагреваемого под вакуумом при 256°.

| Молекуляр- ный вес | Начальная скорость, %/мин |
|-----------------------|------------------------------|
| 33 700 | 0,37 |
| 15 900 | 0,58 |
| 14 000 | 0,67 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Kern L. W., Fernow H., Rubber Chem. and Technol., **17**, 356 (1944).
2. Burlant W. J., Parsons J. L., J. Polymer Sci., **22**, 249 (1956).
3. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **61**, 77 (1958).
4. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **63A**, 261, (1959).
5. Naga o H., Mori ya Uchida, Teruo Yamaguchi, Kogyo Kagaku Zasshi, **59**, 698 (1958).
6. Houtz R., Textile Research J., **20**, 786 (1950).
7. Madorsky S. L., Straus S., Soc. Chem. Ind., Monogr. № 13, 60 (1961).
8. Grassie N., McNeill L. C., J. Chem. Soc., **1956**, 3929.
9. Grassie N., McNeill L. C., J. Polymer Sci., **30**, 37 (1958).
10. Grassie N., McNeill L. C., J. Polymer Sci., **33**, 171 (1958).

IX. ПОЛИБУТАДИЕН И СОПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ И АКРИЛОНИТРИЛОМ

Из всех органических полимеров, используемых в качестве заменителей натурального каучука, полибутадиен и сополимеры бутадиена со стиролом (бутадиенстирольный каучук БСК) и с акрилонитрилом (бутадиеннитрильный каучук БНК) являются в настоящее время наиболее распространенными материалами. Систематическое исследование этих полимеров и сополимеров с точки зрения их термической стабильности, продуктов деструкции и скорости потери веса при различных температурах было проведено в Национальном бюро стандартов [1, 2].

ПОЛИБУТАДИЕН

В настоящем исследовании в качестве исходного продукта использовался технический полибутадиен, очищенный переосаж-

ТАБЛИЦА 101
Пиролиз полибутадиена [1]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Длительность нагревания, мин | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | | |
|---------|--------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|
| | | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₁₀₀ |
| 1 | 325 | 30 | 6,1 | 86,9 | 13,1 | Следы |
| 2 | 326 | 30 | 6,8 | 88,2 | 11,8 | » |
| 3 | 375 | 30 | 18,5 | 83,8 | 16,2 | » |
| 4 | 375 | 30 | 19,8 | 87,1 | 12,6 | 0,30 |
| 5 | 376 | 60 | 23,1 | 82,3 | 17,3 | 0,35 |
| 6 | 376 | 120 | 32,6 | 84,4 | 15,3 | 0,34 |
| 7 | 400 | 30 | 46,3 | 87,9 | 11,8 | 0,30 |
| 8 | 425 | 30 | 80,6 | 89,4 | 10,3 | 0,29 |
| 9 | 425 | 30 | 85,6 | 92,0 | 7,7 | 0,30 |
| 10 | 425 | 30 | 86,3 | 93,9 | 5,8 | 0,30 |
| 11 | 456 | 30 | 99,1 | 93,3 | 6,4 | 0,28 |
| 12 | 475 | 30 | 99,7 | 97,5 | 2,2 | 0,30 |

дением метанолом из раствора в бензоле. Эта операция повторялась несколько раз, затем осадок освобождали от метанола и растворяли в бензоле. Раствор наносился на плоскую чашечку в таком количестве, чтобы после удаления растворителя и высушивания до постоянного веса вес осадка составлял бы $\sim 30-50$ мг. Пиролиз проводили в вакууме в приборе, показанном на рис. 1 и 2.

Летучие продукты разделяли молекулярной перегонкой на несколько фракций. Результаты изучения пиролиза полибутадиена при различных температурах приведены в табл. 101. Как следует из указанной таблицы, выход фракции V_{25} , по-видимому, уменьшается, когда потери превышают 80%. Возможно, что на этой стадии деструкции происходят процессы сшивания и карбонизации и количество осколков, размеры которых сопоставимы с размерами

ТАБЛИЦА 102

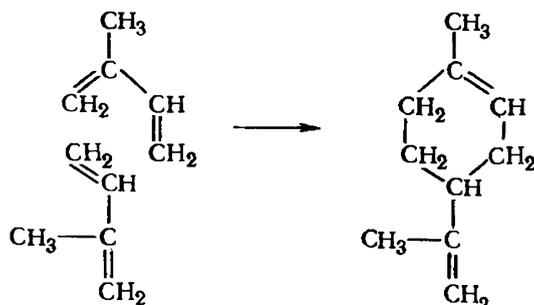
Масс-спектрометрический анализ фракции V_{-80} , полученной при пиролизе полибутадиена [1]

| № опыта ^a | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|---------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура пиролиза, °С | 325 | 375 | 375 | 376 | 376 | 400 | |
| Пиролизовавшаяся часть, % | 6,1 | 18,5 | 19,8 | 23,1 | 32,6 | 46,3 | |
| Компоненты | Молекулярный вес | Содержание компонентов, мол. % | | | | | |
| | | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Этилен | 28,0 | — | 4,9 | 6,0 | 7,3 | 7,5 | 11,6 |
| Этан | 30,0 | 0,8 | 5,0 | 5,1 | 8,5 | 11,1 | 14,6 |
| Пропилен | 42,0 | — | — | — | 1,0 | 0,9 | — |
| Пропан | 44,0 | 0,9 | 1,3 | 1,5 | 4,2 | 5,8 | 5,4 |
| 1,3-Бутадиен | 54,1 | 58,9 | 40,9 | 42,2 | 34,4 | 26,7 | 28,2 |
| Бутены | 56,1 | 11,7 | 21,3 | 19,3 | 26,1 | 26,1 | 14,5 |
| Бутаны | 58,1 | 1,0 | 2,2 | 2,0 | 2,9 | 3,9 | 4,0 |
| Циклопентадиены | 66,1 | 2,5 | 1,6 | 1,3 | 0,7 | 0,4 | 0,4 |
| Пентадиены | 68,1 | 8,5 | 6,2 | 6,1 | 4,2 | 3,3 | 1,2 |
| Пентены | 70,1 | 1,0 | 3,5 | 3,1 | 3,4 | 3,3 | 2,1 |
| Пентаны | 72,1 | — | 1,0 | 1,1 | 1,5 | 1,6 | 1,2 |
| Циклогексадиены | 80,1 | 3,6 | 0,4 | 0,5 | — | — | — |
| Гексадиены | 82,1± | 7,2 | 2,2 | 2,3 | — | 1,1 | — |
| Гексены | 84,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | — | 0,1 | — |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

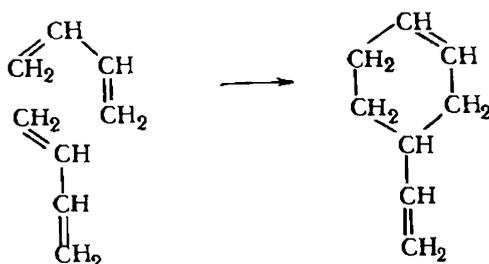
^a Номера опытов те же, что и в табл. 101.

молекулы мономера, уменьшается. Однако в интервале 325—425°, т. е. в опытах 1—8 включительно, выход фракции V_{25} можно усреднить. Средний выход этой фракции составляет $14,1 \pm 1,0\%$ от общего количества летучих.

Оказалось, что фракция V_{25} слишком сложна по составу, чтобы ее можно было проанализировать на масс-спектрометре. Поэтому ее разделили при -80° на фракции V_{25} и V_{-80} . Фракция V_{-80} , которая составляет в среднем 4,2% от общего количества летучих, анализировалась на масс-спектрометре. Полученные результаты (опыты 1,3—7) приведены в табл. 102. Средний выход мономера в этих шести опытах составлял приблизительно 1,5 вес. % от общего количества летучих. Фракцию V_{25} нельзя было анализировать на масс-спектрометре, так как ее молекулярный вес был слишком высок и выходил за пределы рабочего диапазона масс использованного прибора. По аналогии с такой же фракцией, образующейся в результате пиролиза полиизопрена, как будет показано в гл. X, можно предположить, что эта фракция состоит из димеров. Изопрен довольно легко димеризуется с образованием дипентена [3, 4]. Так, при пиролизе полиизопрена образуется дипентен:



Подобным же образом в случае бутадиена может образоваться винилциклогексен:



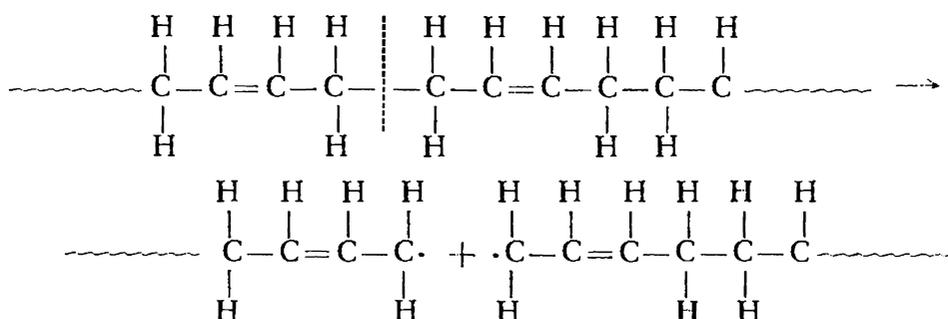
Возможно, что действительный выход мономера при пиролизе полибутадиена выше, чем это найдено в результате анализа, так как при стоянии мономера может происходить его димеризация¹.

¹ Димеризация дивинила при стоянии при комнатной температуре маловероятна, по-видимому, здесь происходила полимеризация.— *Прим. ред.*

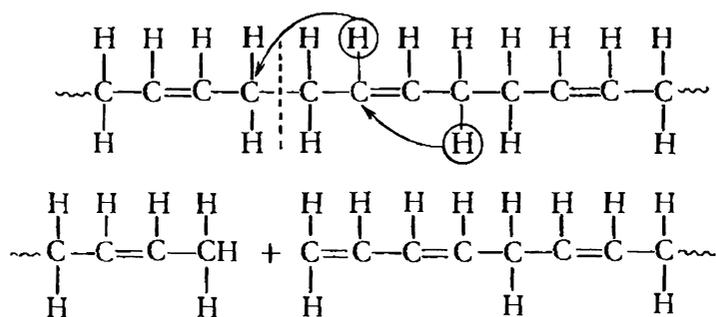
Согласно результатам масс-спектрометрического анализа, фракция V_{-190} состоит в основном из C_4H_6 и некоторого количества CO , N_2 и O_2 . Весьма вероятно, что присутствие трех последних составляющих обусловлено наличием примеси в полимере и фоном масс-спектрометра.

С помощью микрокриоскопии в бензольном растворе был определен средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$, которая по внешнему виду представляла собой воскоподобный продукт. Средний молекулярный вес из шести определений был равен 739.

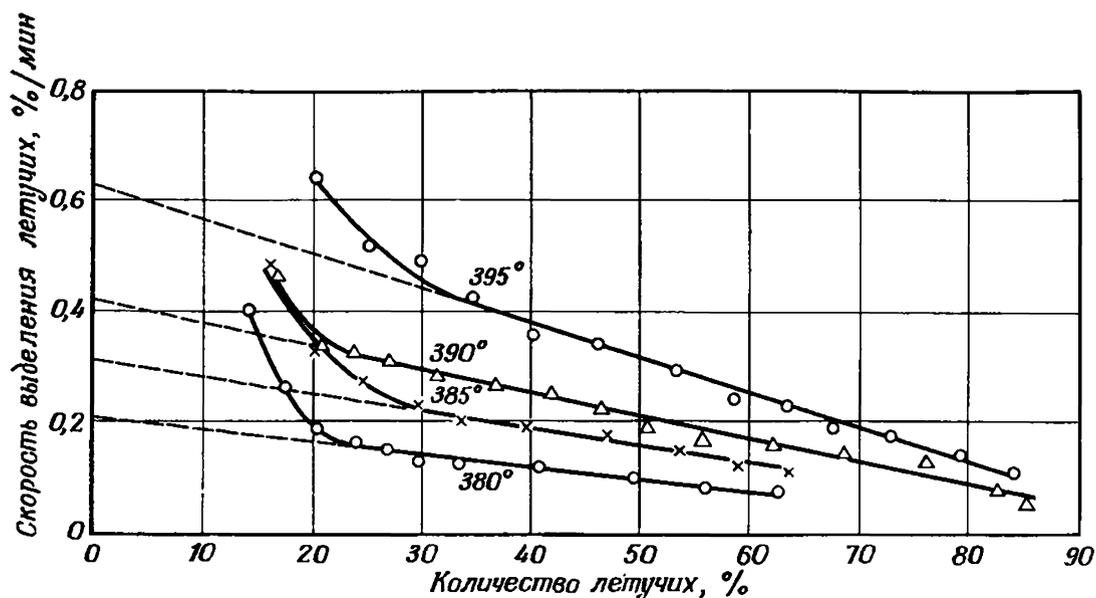
Образование мономеров, по-видимому, возможно в том случае, когда разрыв углерод-углеродных связей цепи не сопровождается переносом водорода. Самыми слабыми связями являются те, которые находятся в β -положении по отношению к двойной связи.



Свободные радикалы, образовавшиеся таким образом, подвергаются цепному распаду до мономеров. Поскольку выход мономеров невелик, полагают, что большинство разрывов связи $\text{C} - \text{C}$ в цепи сопровождается переносом водорода.



Скорость термической деструкции полибутадиена в вакууме исследовалась на пружинных термовесах с вольфрамовой пружиной. Полученные результаты приведены на рис. 85, где показана зависимость скорости деструкции (в процентах от веса образца в минуту) от количества летучих (в процентах от веса образца). Начальная скорость деструкции высока; однако после того как потери в весе составят 20—30%, скорость деструкции постепенно уменьшается и зависимость ее от количества летучих выражается прямой линией, приближающейся к нулю при 100%-ной потере веса. Начальные



Р и с. 85. Скорости термической деструкции полибутадиена [2].

скорости определялись по отрезкам прямой, полученным в результате экстраполяции линейной части кривых на ось ординат. Эти скорости были равны 0,21; 0,31; 0,42 и 0,63% от веса образца в минуту при температурах 380, 385, 390 и 395° соответственно.

Энергия активации, рассчитанная на основании значений начальных скоростей, составляет 62 ккал/моль.

СОПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ И АКРИЛОНИТРИЛОМ

Бутадиенстирольный каучук (БСК), который был использован при изучении термических свойств [1, 2], содержал 75% бутадиена и 25% стирола. Его очищали переосаждением из бензольного раствора метанолом. Операцию переосаждения повторяли несколько раз, после чего осадок освобождали от метанола и высушивали. Исходный сополимер бутадиена с акрилонитрилом [2] содержал приблизительно 70% бутадиена и 30% акрилонитрила. Его экстрагировали в течение 24 час азеотропной смесью этанола с толуолом для того, чтобы удалить примеси, а затем выдерживали 4 час в вакууме при 60—70°. Очищенный полимер содержал 8,2% азота, что соответствует 31% акрилонитрила. Оба сополимера перед пиролизом высушивали в вакууме при 110° до постоянного веса. Пиролиз каучука БСК проводили в вакууме в приборе, изображенном на рис. 1 и 2, а пиролиз бутадиеннитрильного каучука — в приборе, показанном на рис. 3. Результаты, полученные при исследовании пиролиза этих двух каучуков, приведены в табл. 103;

они сходны с результатами, полученными для бутадиена (см. табл. 101). Усредненный выход фракций V_{25} , полученных в результате пиролиза БСК при низких температурах, т. е. в опытах 1—5 (как это было сделано и для полибутадиена, опыты 1—8 включительно), составляет 11,8%; усредненный выход V_{25} , полученной при пиролизе полибутадиена, равен 14,1%. Средний выход

ТАБЛИЦА 103
Пиролиз БСК и БНК в вакууме [1,2]

| № опыта | Температура пиролиза ^a , °С | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | | |
|---------|--|-----------------------|-------------------------------|----------|------------|
| | | | $V_{\text{пир}}$ | V_{25} | V_{-190} |
| БСК | | | | | |
| 1 | 327 | 6,9 | 88,4 | 11,6 | Следы |
| 2 | 350 | 19,9 | 89,7 | 10,0 | 0,25 |
| 3 | 350 | 37,8 | 87,0 | 12,7 | 0,26 |
| 4 | 375 | 55,5 | 87,0 | 12,8 | 0,23 |
| 5 | 375 | 56,5 | 87,8 | 12,0 | 0,22 |
| 6 | 401 | 71,7 | 91,1 | 8,7 | 0,22 |
| 7 | 425 | 94,6 | 92,4 | 7,4 | 0,18 |
| 8 | 425 | 99,7 | 93,9 | 5,9 | 0,17 |
| 9 | 430 | 99,6 | 93,1 | 6,7 | 0,17 |
| БНК | | | | | |
| 1 | 310 | 9,1 | 74,0 | 26,0 | Следы |
| 2 | 350 | 29,4 | 84,5 | 15,5 | » |
| 3 | 365 | 64,5 | 87,8 | 12,2 | » |
| 4 | 380 | 80,0 | 84,7 | 15,3 | » |
| 5 | 400 | 95,0 | 84,8 | 15,2 | » |

^a Длительность нагревания в каждом опыте 30 мин.

фракции V_{25} для БНК во всех опытах, за исключением опыта 1, где он был необычно высоким, составлял 14,5%. Выход фракции V_{-190} при пиролизе БСК был таким же, как и у полибутадиена. Анализ этой фракции на масс-спектрометре показал, что она состоит главным образом из метана. При пиролизе БНК количество этой фракции было слишком мало для анализа. Молекулярный вес воскоподобной фракции $V_{\text{пир}}$, полученной при пиролизе БСК, был определен микрокриоскопическим методом в бензоле и оказался равным 712.

Средний молекулярный вес той же самой фракции, полученной при пиролизе БНК, найденный с помощью микрокриоскопического метода в дифенилаmine, был равен 401.

Установлено, что состав фракции V_{25} , полученной при пиролизе БСК, слишком сложен, чтобы ее можно было анализировать на масс-спектрометре. Поэтому она была разделена молекулярной перегонкой точно так же, как и в случае пиролиза полибутадиена, на две фракции V_{25} и V_{-80} .

Из табл. 104 видно, что во фракции V_{-80} нет даже следов мономерного стирола. Очевидно, при -80° он имеет слишком низкое давление паров, чтобы перейти в эту фракцию. Согласно данным Сталла [5], давление паров стирола при -7° равно 1 мм рт. ст. Выход мономерного бутадиена в весовых процентах от общего количества летучих был равен 1,91 (среднее значение из 9 опытов).

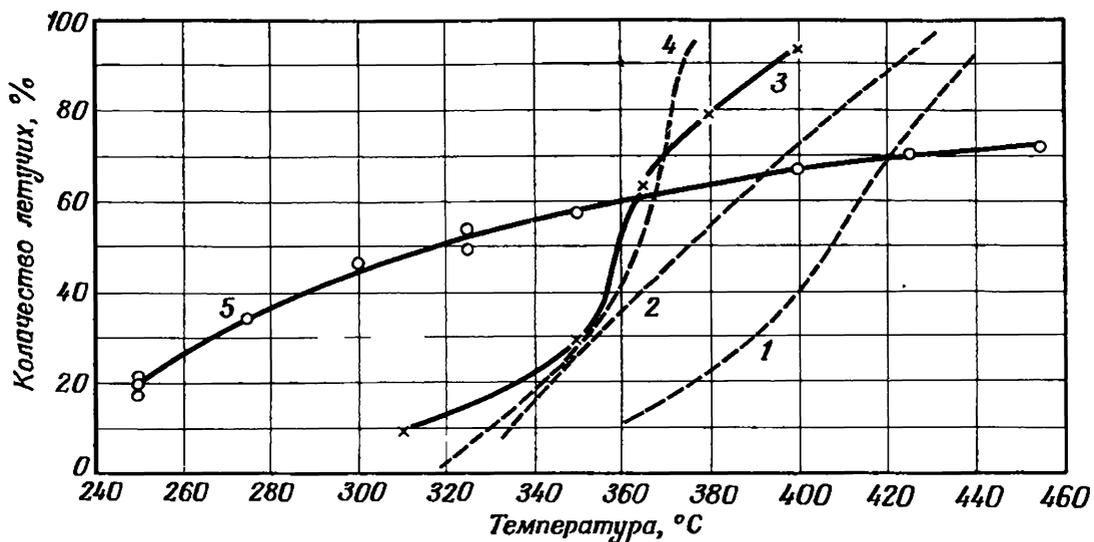
Результаты масс-спектрометрического анализа фракции V_{25} , полученной при пиролизе БНК, приведены в табл. 105. В одном

ТАБЛИЦА 105

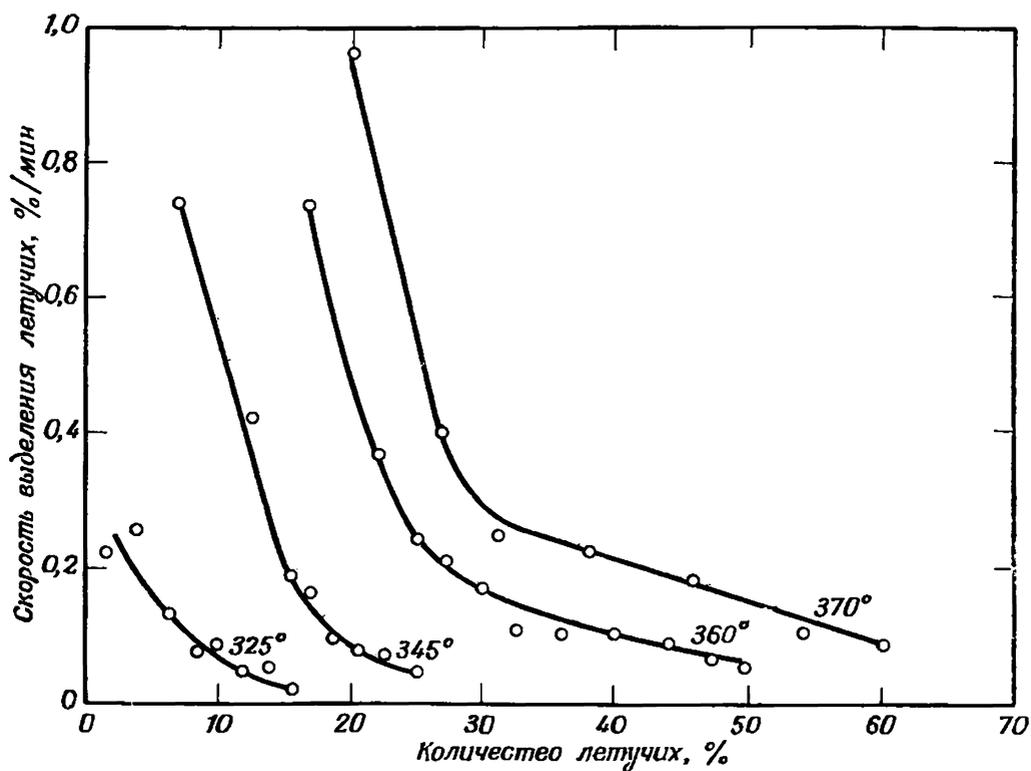
Масс-спектрометрический анализ фракции V_{25} , полученной при пиролизе БНК [2]

| Компоненты | Среднее из 4 анализов | |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|
| | мол. % | вес. % |
| C_2H_4 | 9,1 | 0,32 |
| C_2H_6 | 4,7 | |
| C_3H_4 | 3,0 | |
| C_3H_6 | 2,9 | |
| C_4H_6 | 14,1 | |
| C_4H_8 | 8,3 | |
| C_4H_{10} | 3,3 | |
| C_5H_6 | 2,5 | |
| C_5H_8 | 9,1 | |
| C_5H_{10} | 4,8 | |
| C_5H_{12} | 1,6 | |
| C_6H_6 | 4,3 | |
| C_6H_8 | 6,6 | |
| C_6H_{10} | 5,4 | |
| C_6H_{12} | 2,7 | |
| От C_7 до C_{10} включительно | 17,6 | |
| Итого | 100,0 | |

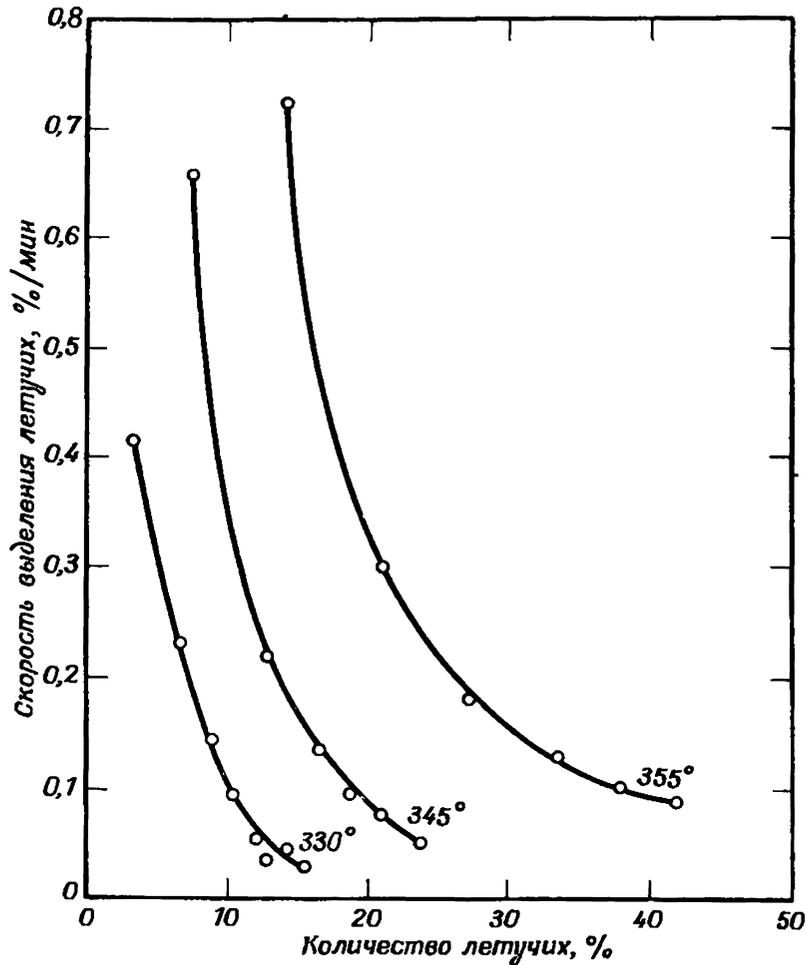
случае анализ фракции V_{25} был проведен вскоре после того, как она была собрана, в других случаях — после того, как эти фракции оставляли стоять при комнатной температуре в течение 3 и 8 дней.



Р и с. 86. Относительная термическая стабильность полибутадиена, БСК, БНК, полистирола и полиакрилонитрила [2].
 1 — полибутадиен; 2 — БСК; 3 — БНК; 4 — полистирол; 5 — полиакрилонитрил.



Р и с. 87. Скорости термической деструкции бутадиенстирольного каучука [2].



Р и с. 88. Скорости термической деструкции бутадииеннитрильного каучука [2].

Во всех анализах были получены сходные результаты. Как видно из приведенных в табл. 105 данных, ни одного продукта, характерного для пиролиза полиакрилонитрила, не было обнаружено, хотя два анализа были проведены вскоре после получения фракций и до начала проведения анализа фракции были помещены в жидкий азот. Вероятно, в присутствии ненасыщенных фрагментов, образующихся при пиролизе нитрильного сополимера, HCN, акрилонитрил и винилацетонитрил полимеризуются значительно быстрее, чем в их отсутствие, и поэтому не обнаруживаются при анализе продуктов пиролиза. Выход мономерного бутадииена составлял 0,32% от веса фракции V₂₅.

Сравнительная термическая стабильность полистирола, полиакрилонитрила, полибутадииена, БСК и БНК показана на рис. 86. Приведенные на рисунке кривые построены по результатам опытов, в которых образцы нагревали при указанных температурах в тече-

ние 30 мин. Из изученных полимеров и сополимеров только акрилонитрил показывает тенденцию к самостабилизации.

Скорости деструкции БСК и БНК изучали [2] с помощью пружинных термовесов с вольфрамовой пружиной. Результаты этих исследований приведены на рис. 87 и 88 в виде кривых, показывающих зависимость скорости деструкции (в % от веса образца в минуту) от количества летучих. Скорость деструкции обоих сополимеров вначале очень высока, но вскоре быстро уменьшается почти до нуля на различных стадиях выделения летучих в прямой зависимости от температуры пиролиза.

На основании кривых, приведенных на рис. 87 и 88, нельзя сделать никаких определенных выводов относительно начальных скоростей и энергии активации реакций, идущих при термической деструкции этих двух сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madorsky S. L., Straus S., Thompson D., Williamson L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **42**, 499 (1949).
2. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **61**, 77 (1958).
3. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **50**, 165 (1953).
4. Fieser L. F., Fieser M., Organic Chemistry, 3-rd ed., Reinhold, N.Y., 1961, p. 935.
5. Stull D. R., Ind. Eng. Chem., **39**, 517 (1947).

X. ПОЛИИЗОПРЕН, НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК И НЕОПРЕН

История деструктивной разгонки натурального каучука и синтетического полиизопрена в самых различных условиях (температура, давление и атмосфера) насчитывает более столетия [1]. Еще в 1860 г. Уильямс [2] при перегонке каучука в железной реторте при сравнительно невысокой температуре получил изопрен с выходом 5%. В 1922 г. Штаудингер и Фритши [3] подвергли перегонке натуральный каучук при 275—320° и остаточном давлении 0,1—0,3 мм рт. ст. и получили изопрен с выходом 3,1%. В 1926 г. Штаудингер и Гайгер [4] выделили изопрен (4,2%) при перегонке натурального каучука при атмосферном давлении в среде углекислого газа при 300—400°. В 1929 г. Мидгли и Хенн [5], а в 1932 г. Бассетт и Уильямс [1] подвергли пиролизу натуральный каучук (светлый

ТАБЛИЦА 106

Деструкция каучука при различных температурах, давлениях и скоростях перегонки [6]

| Давление в приемнике, мм рт. ст. | Температура деструкции, °С | Скорость перегонки, г/мин | Выход дистиллата, % от веса каучука | Выход изопрена, % от веса каучука |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 11 | 500 | 3,9 | 89 | 43 |
| 12 | 860 | 3,9 | 88 | 39 |
| 12 | 860—900 | 6,5 | 89 | 40 |
| 12 | 830—900 | 6,1 | 91 | 39 |
| 8 | 900 | 3,9 | 88 | 41 |
| 10 | 900 | 4,3 | 90 | 44 |
| 7 | 850 | 4,1 | 91 | 44 |
| 7 | 850 | 4,4 | 89 | 39 |
| 6 | 850 | 3,9 | 92 | 42 |
| 5 | 850 | 2,8 | 90 | 41 |

креп и смокед-шит) при 580—700° на воздухе при атмосферном давлении и выделили изопрен, выход которого составил от 8 до 19%. И наконец, уже совсем недавно Бунстра и Ван Амеронген [6] исследовали деструкцию натурального каучука в блоке в самых

различных условиях. Выход изопрена в расчете на вес исходного образца каучука составлял 39—44%. В табл. 106 приведены некоторые результаты, взятые из этой работы. Кроме изопрена, в продуктах разгонки полиизопрена и натурального каучука были обнаружены дипентен и некоторые соединения терпенового ряда.

ПОЛИИЗОПРЕН И НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

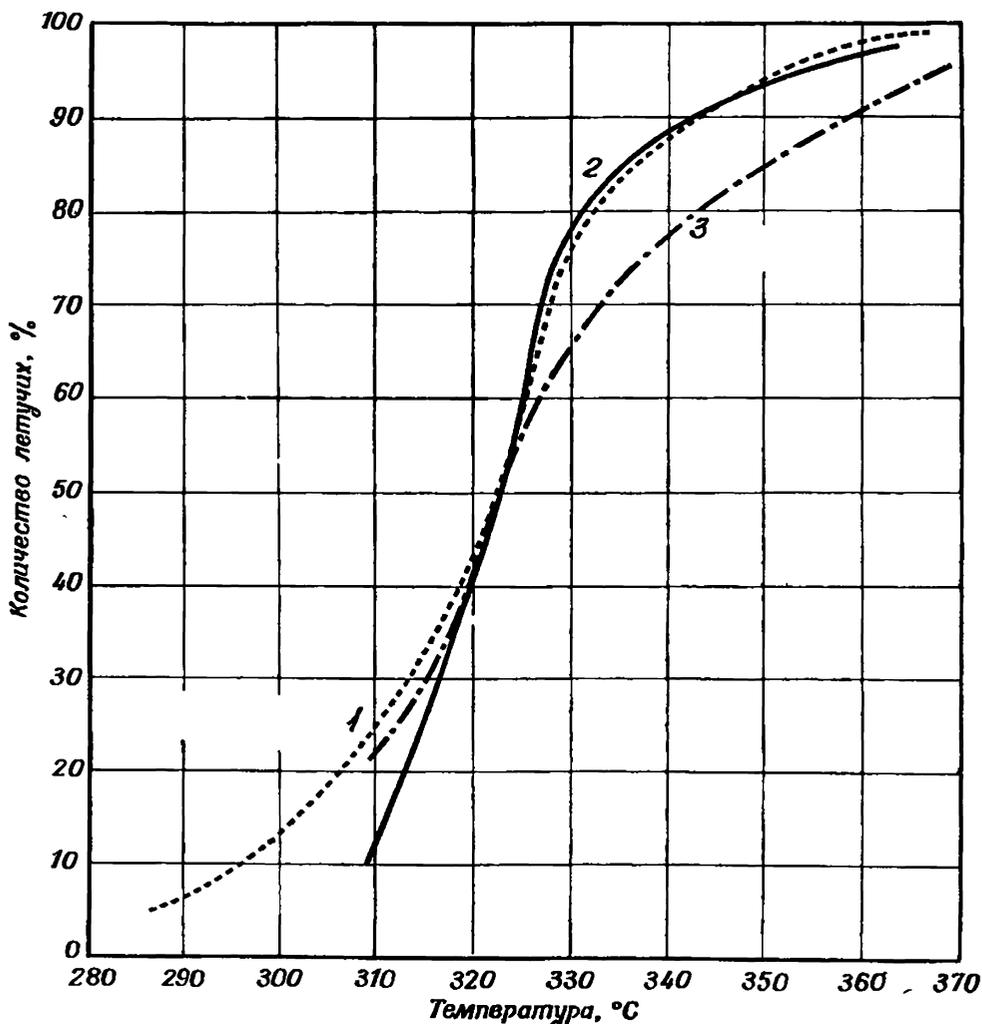
Систематическое исследование термостабильности синтетического полиизопрена, *цис*-полиизопрена (натурального каучука) и *транс*-полиизопрена (гуттаперчи) проводилось [7—9] в вакууме при температурах 287—400°. Для исследования были взяты промышленные образцы полиизопрена, очищенные трехкратной экстракцией азеотропной смесью этанол — толуол, после чего их хранили под бензолом. Натуральный каучук (*цис*-полиизопрен) и гуттаперчу (*транс*-полиизопрен) очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 96 час. Затем образцы промывали дополнительно свежей порцией ацетона. В результате такой обработки удается удалить большинство смолистых веществ, однако белок в образце остается. После промывки образцы высушивали при 60—70°.

Пиролиз [8,9] осуществляли в аппаратуре типа сосуда Дьюара (рис. 1 и 2) и в вакуумной установке (рис. 3). Образцы весом от 20 до 50 мг нагревали в вакууме в течение 30 мин при различных температурах. Результаты пиролиза трех полимеров приведены в табл. 107. На рис. 89 показаны кривые зависимости потери веса

ТАБЛИЦА 107

Пиролиз синтетического полиизопрена и природных *цис*- и *транс*-полиизопренов [8]

| Синтетический полиизопрен | | <i>цис</i> -Полиизопрен | | <i>транс</i> -Полиизопрен | |
|---------------------------|----------------|--------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| Температура пиролиза, °С | Потеря веса, % | Температура пиролиза, °С | Потеря веса, % | Температура пиролиза, °С | Потеря веса, % |
| 309 | 21,3 | 287 | 5,0 | 309 | 9,4 |
| 314 | 26,8 | 302 | 14,5 | 316 | 35,3 |
| 317 | 31,4 | 309 | 20,8 | 317 | 36,5 |
| 320 | 44,3 | 313 | 27,9 | 322 | 35,0 |
| 333 | 68,2 | 318 | 31,9 | 329 | 74,9 |
| 336 | 75,0 | 326 | 42,9 | 354 | 94,7 |
| 340 | 76,6 | 329 | 56,5 | 355 | 91,4 |
| 351 | 86,6 | 349 | 81,2 | 357 | 96,6 |
| 367 | 93,6 | 367 | 98,4 | 364 | 97,0 |



Р и с. 89. Относительная стабильность синтетического полиизопрена, натурального каучука (*цис*-полиизопрена) и гуттаперчи (*транс*-полиизопрена) [8].

1 — *цис*-полиизопрен; 2 — *транс*-полиизопрен; 3 — полиизопрен.

в течение 30-минутного пиролиза от температуры. Нетрудно заметить, что имеется много общего в поведении всех трех полимеров, за исключением, пожалуй, того, что при температурах ниже 320° для *цис*-полиизопрена наблюдается более высокая, а при температурах выше 320° более низкая скорость выделения летучих, чем у двух других полимеров.

Продукты, летучие при комнатной температуре, собирали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Лишь следы газообразных продуктов пиролиза трех полиизопренов не конденсировались при температуре жидкого азота. В конденсате, собранном в этой ловушке, содержались продукты с молекулярными весами примерно до 150. Конденсат разделяли молекулярной перегонкой (см. гл. II) при -80° на фракции V_{25} и V_{-80} . Кроме того, была выделена третья

фракция $V_{\text{пир}}$. Она собиралась в более холодной части прибора, находящейся сразу же за горячей зоной, или же в холодильнике, охлаждаемом жидким азотом. Выход различных фракций для этих трех полимеров указан в табл. 108. Эти данные представляют средние результаты 11, 20 и 11 отдельных опытов с полиизопреном,

ТАБЛИЦА 108

Фракционный состав летучих продуктов пиролиза синтетического полиизопрена, *цис*- и *транс*-полиизопренов ^а [8]

| Фракция ^б | Полиизопрен | <i>цис</i> -Полиизопрен | <i>транс</i> -Полиизопрен |
|----------------------|-------------|-------------------------|---------------------------|
| $V_{\text{пир}}$ | 87,8 | 79,0 | 81,4 |
| V_{25} | 8,8 | 17,1 | 15,6 |
| V_{-80} | 3,4 | 3,9 | 3,0 |
| Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

^а Температура пиролиза 280—360°.

^б Содержание фракций дано в вес. % от общего количества летучих.

цис-полиизопреном и *транс*-полиизопреном соответственно в интервале температур 280—360°. Соотношение фракций $V_{\text{пир}} : V_{25} : V_{-80}$ для каждого полимера практически постоянно во всем указанном температурном интервале. Хотя если различие между выходами V_{-80} для трех полимеров было незначительным, то различие в выходах V_{25} было уже весьма существенным.

Был проведен масс-спектрометрический анализ фракций V_{-80} (табл. 109) и фракций V_{25} всех полимеров. Фракции V_{25} состоят главным образом из дипентена с небольшой примесью Δ^1 -*n*-ментена. Как указано несколько выше, различие в выходах фракции V_{-80} для всех трех полимеров несущественно. Содержание же фракции V_{25} (табл. 108) для *цис*- и *транс*-полиизопренов примерно в два раза выше, чем для синтетического полиизопрена. Следовательно, при пиролизе натуральных каучуков образуется дипентена примерно в два раза больше. Содержание газообразной фракции V_{-190} при пиролизе всех трех полимеров оказалось весьма незначительным. Масс-спектрометрический анализ этой фракции показал, что она состоит из CH_4 , CO , CO_2 и воздуха. Присутствие последних трех газов, очевидно, обусловлено наличием примесей в полимерах или же фоном масс-спектрометра.

ТАБЛИЦА 109

Масс-спектрометрический анализ фракции V_{-80} , полученной при пиролизе синтетического полиизопрена, *цис*- и *транс*-полиизопренов ^а [8]

| Компоненты ^б | Синтетический полиизопрен | <i>цис</i> -Полиизопрен | <i>транс</i> -Полиизопрен |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Изопрен | 3,2 | 3,8 | 2,9 |
| Пентены | 0,1 | 0,1 | Следы |
| Дипентен | Следы | Следы | — |
| Другие углеводороды | 0,1 | Следы | 0,1 |
| Итого | 3,4 | 3,9 | 3,0 |

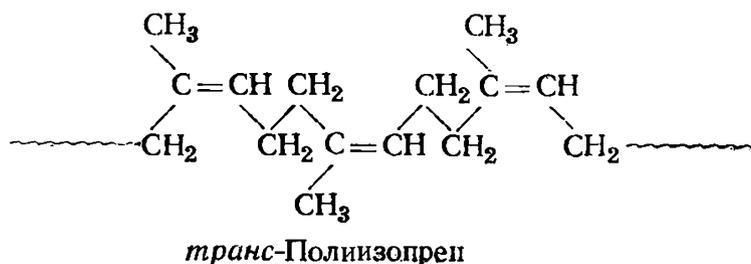
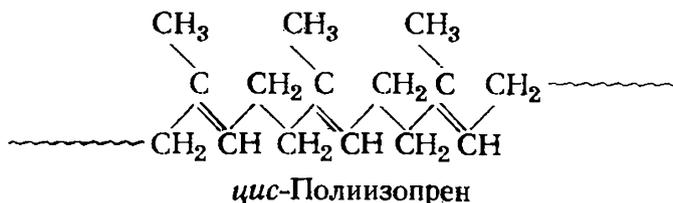
^а Температура пиролиза 280—360°.

^б Содержание компонентов дано в вес. % от общего количества летучих.

Ниже приведены результаты определения среднего молекулярного веса фракции $V_{\text{пир}}$ трех полимеров методом микрокриоскопии.

| | Молекулярный вес |
|---------------------------|------------------|
| Синтетический полиизопрен | 577 |
| <i>цис</i> -Полиизопрен | 616 |
| <i>транс</i> -Полиизопрен | 554 |

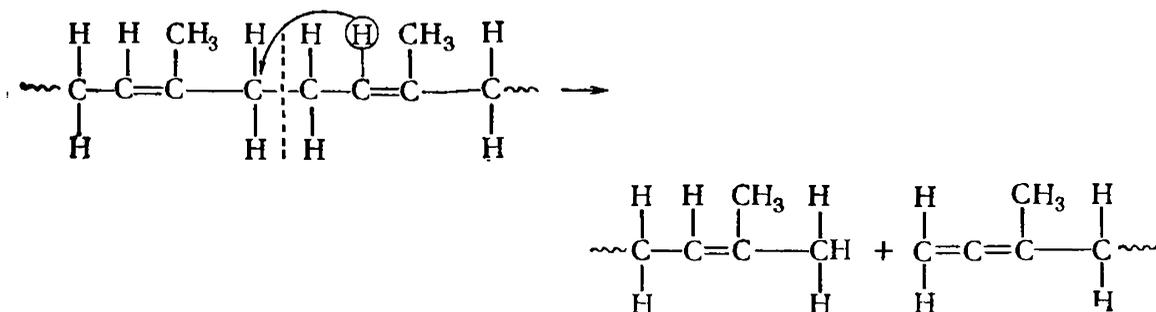
Уже давно установлено, что в каучуке изопреновые остатки соединяются по принципу «голова — хвост», а также что в латексе каучука преобладает *цис*-конфигурация, тогда как для гуттаперчи



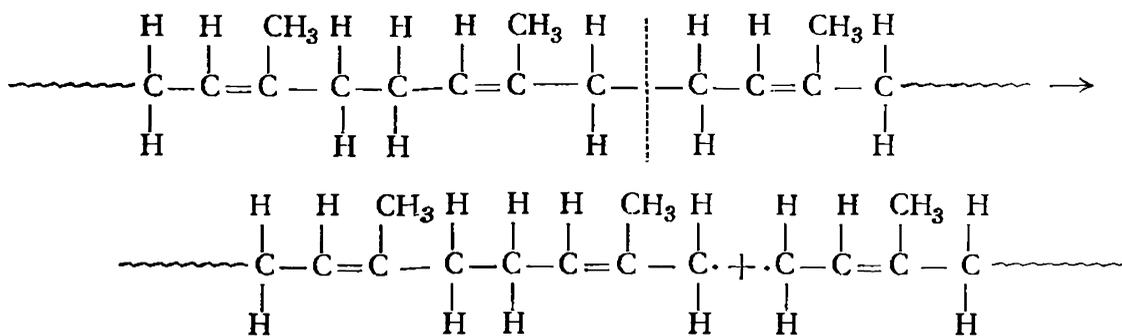
характерна *транс*-конфигурация. В синтетическом полиизопрене имеет место нерегулярное чередование *цис*- и *транс*-конфигураций.

Образование мономера и димера (дипентена) в результате пиролиза полиизопренов можно объяснить исходя из предположения о разрыве углерод-углеродных связей основной цепи макромолекулы. Имеются два типа одинарных связей С — С в цепи, одна из них находится в α-положении, а другая — в β-положении к двойной связи. Некоторые α-связи, будучи ослабленными присоединением к третичному атому углерода, в то же самое время упрочняются за счет резонанса, обусловленного двойной связью, но обычно они слабее, чем β-связи. Возможны два типа разрывов.

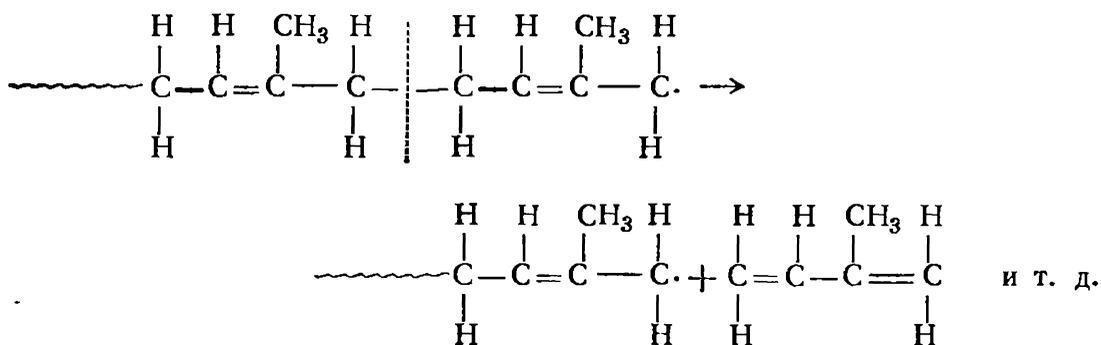
а) Разрыв, сопровождающийся миграцией водорода:



б) Разрыв без миграции водорода:



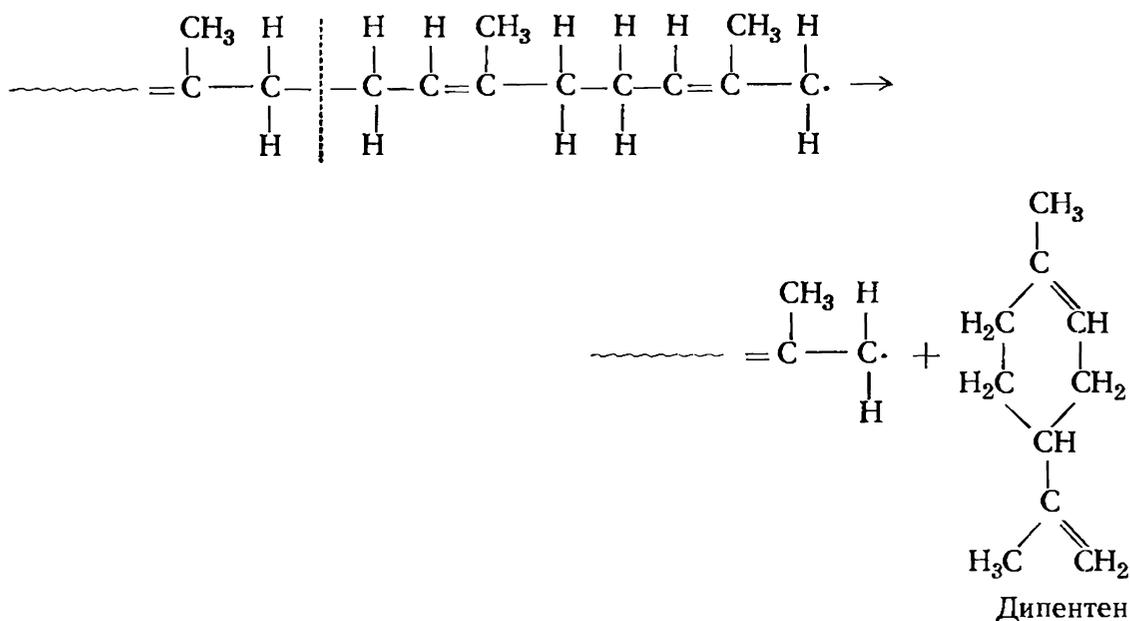
и



Мономер

и т. д.

Образование димера при цепном распаде макрорадикалов (см. гл. IX) происходит следующим образом:



Дипентен может образоваться также в результате димеризации мономера. Судя по результатам пиролиза синтетического полиизопрена и *цис*- и *транс*-полиизопренов, образованию дипентена способствует регулярность расположения мономерных звеньев в цепи.

Исследование влияния на термостабильность натурального каучука различных добавок и последующей вулканизации (или только одних добавок без вулканизации) было проведено в Национальном бюро стандартов США [9] на вакуумной установке, показанной на рис. 3, и пружинных термовесах с вольфрамовой пружиной (рис. 8, I и 8, II). Для исследования был взят светлый креп (*цис*-форма), содержащий 0,36% золы. В результате экстракции ацетоном потеря веса образца этого каучука составила 3,7%. В табл. 110 приведены различные композиции до вулканизации и экстракции ацетоном, а также указаны те виды обработки, которым были подвергнуты образцы. Предварительные опыты показали, что эти образцы каучука разлагаются (до прекращения выделения летучих), если их нагревать в течение 30 мин при температуре $\sim 390^\circ$. Результаты пиролиза семи образцов приведены в табл. 111. Остатки представляли темно-коричневые стеклоподобные вещества; исключение составлял лишь образец 7, остаток которого был черным и пористым, поскольку образец содержал сажу.

Газообразная фракция V₋₁₉₀, количество которой было весьма незначительно, по данным масс-спектрометрического анализа

ТАБЛИЦА 110

Композиции каучука и обработка, которой они были подвергнуты [9]

| Композиция до вулканизации и экстракции ацетоном | № образца | | | | | | |
|--|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Светлый креп, части | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Окись цинка, части | — | — | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| МБТС ^а , части | — | — | — | — | 1,5 | 1,5 | 1,0 |
| Стеариновая кислота, части | — | — | — | — | — | 1 | 3 |
| ФБНА ^б , части | — | — | — | — | — | — | 1 |
| Уголь, части | — | — | — | — | — | — | 40 |
| Сера, части | — | — | 2,5 | 2,5 | 2,7 | 2,7 | 3,0 |
| Вулканизация | | | | | | | |
| Время, мин | — | — | 300 | 220 | 40 | 40 | 40 |
| Температура, °С | — | — | 150 | 140 | 140 | 140 | 140 |
| Экстракция ацетоном | Нет | Да | Да | Да | Да | Да | Да |
| Связанная сера, % | 0 | 0 | 2,0 | 0,9 | 2,2 | 2,2 | 2,1 |

^а Ускоритель: бензотиазилдисульфид.^б Антиоксидант: фенил-β-нафтиламин.

состоит из окиси углерода. Результаты анализа фракции V₋₈₀ приведены в табл. 112. Нетрудно заметить, что эти результаты аналогичны приведенным в табл. 109. Фракция V₂₅, как показал масс-спектрометрический анализ, представляет смесь терпенов

ТАБЛИЦА 111

Фракционный состав летучих, полученных при пиролизе каучуков [9]

| № образца | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Фракционный состав, % от веса образца | | |
|-----------|--------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₈₀ |
| 1 | 396—400 | 98,3 | 77,0 | 16,5 | 4,8 |
| 2 | 378—406 | 98,4 | 75,0 | 18,3 | 5,1 |
| 3 | 387 | 91,2 | 77,6 | 9,5 | 4,1 |
| 4 | 300—390 | 92,2 | 76,6 | 11,3 | 4,3 |
| 5 | 390 | 92,1 | 77,8 | 10,2 | 4,1 |
| 6 | 390 | 92,2 | 77,7 | 10,6 | 3,9 |
| 7 | 389—392 | 66,9 | 55,8 | 7,9 | 3,2 |

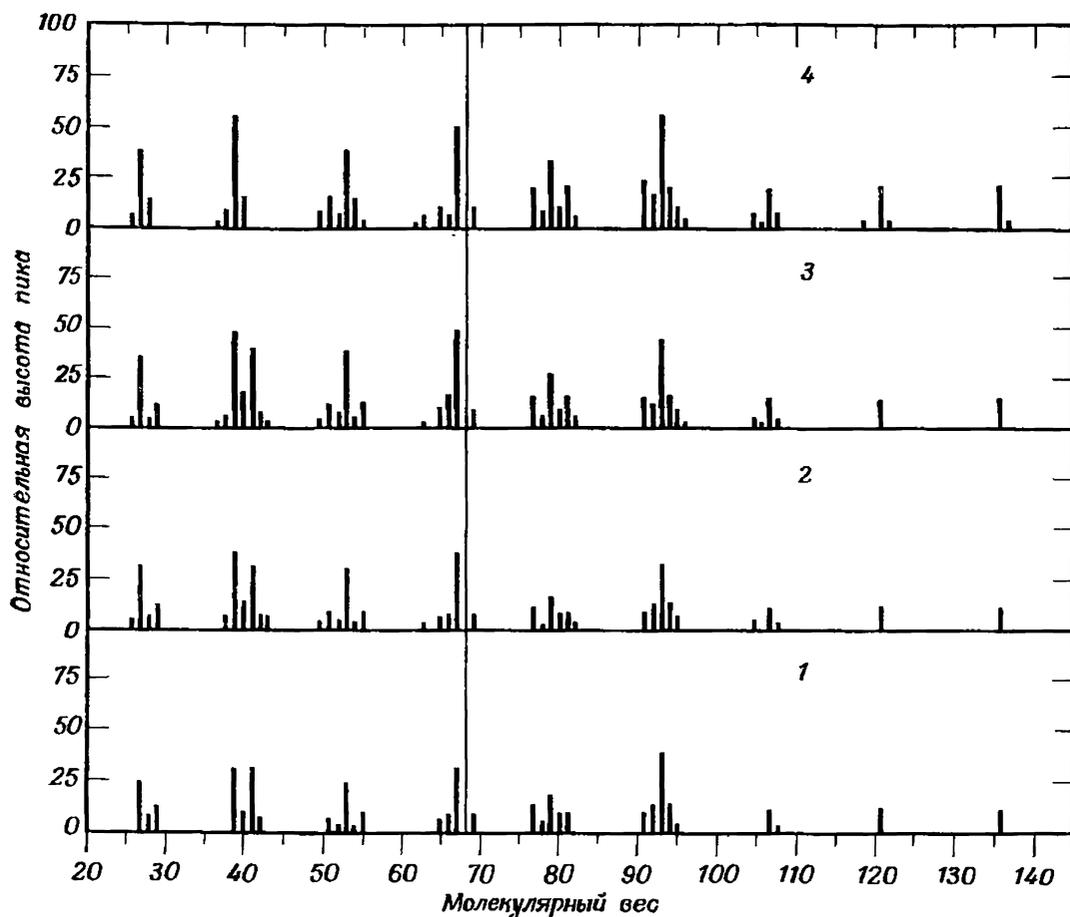
ТАБЛИЦА 112
Масс-спектрометрический анализ фракции V₋₈₀, полученной
при пиролизе каучуков [9]

| Компоненты ^а | № образца | | | | | | |
|-------------------------|-----------|------|------|------|------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Гептены | — | — | — | — | — | 0,07 | 0,03 |
| Гексены | — | — | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,06 |
| Гексадиены | — | — | 0,02 | 0,35 | 0,13 | 0,19 | 0,25 |
| Пентены | 0,20 | 0,23 | 0,09 | 0,10 | 0,44 | 0,28 | 0,41 |
| Изопрен | 4,56 | 4,82 | 3,93 | 4,07 | 3,20 | 2,97 | 2,02 |
| Бутены | — | 0,01 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,07 | 0,06 |
| Бутадиены | 0,04 | 0,04 | — | — | — | — | — |
| Метилмеркаптан | — | — | — | — | — | Следы | 0,03 |
| Сероводород | — | — | — | — | 0,21 | 0,30 | 0,34 |
| Итого | 4,8 | 5,1 | 4,1 | 4,6 | 4,1 | 3,9 | 3,2 |

^а Содержание компонентов дано в вес.% от фракции V₋₈₀.

ТАБЛИЦА 113
Вещества, образующиеся при пиролизе
натурального каучука при 700° в блоке [5]

| Компоненты | Содержание компонентов, % от веса летучих |
|---------------------------------------|---|
| 3-Метилбутен-1 | 0,04 |
| 2-Метилбутен-1 | 0,04 |
| Изопрен | 10,0 |
| 2-Метилбутен-2 | 0,04 |
| 2-Метилпентен | 0,06 |
| 3-Метилпентен-2 | 0,03 |
| Гексадиен | 0,03 |
| Бензол | 0,005 |
| Гептан | 0,03 |
| Тетрагидротолуол | 0,1 |
| Толуол | 0,05 |
| Метилгептаны | 0,04 |
| Дигидро- <i>m</i> -ксилол | 0,1 |
| <i>m</i> -Ксилол | 0,05 |
| Тетрагидро- <i>n</i> -метилэтилбензол | 0,08 |
| <i>n</i> -Метилэтилбензол | 0,04 |
| Дипентен | 20,00 |
| Итого | 30,745 |



Р и с. 90. Масс-спектрограммы фракции V_{25} , полученной при пиролизе дипентена, синтетического полиизопрена, *транс*-полиизопрена и *цис*-полиизопрена [8].

Масс-спектрограммы: 1 — дипентена, 2 — полиизопрена, 3 — *транс*-полиизопрена, 4 — *цис*-полиизопрена.

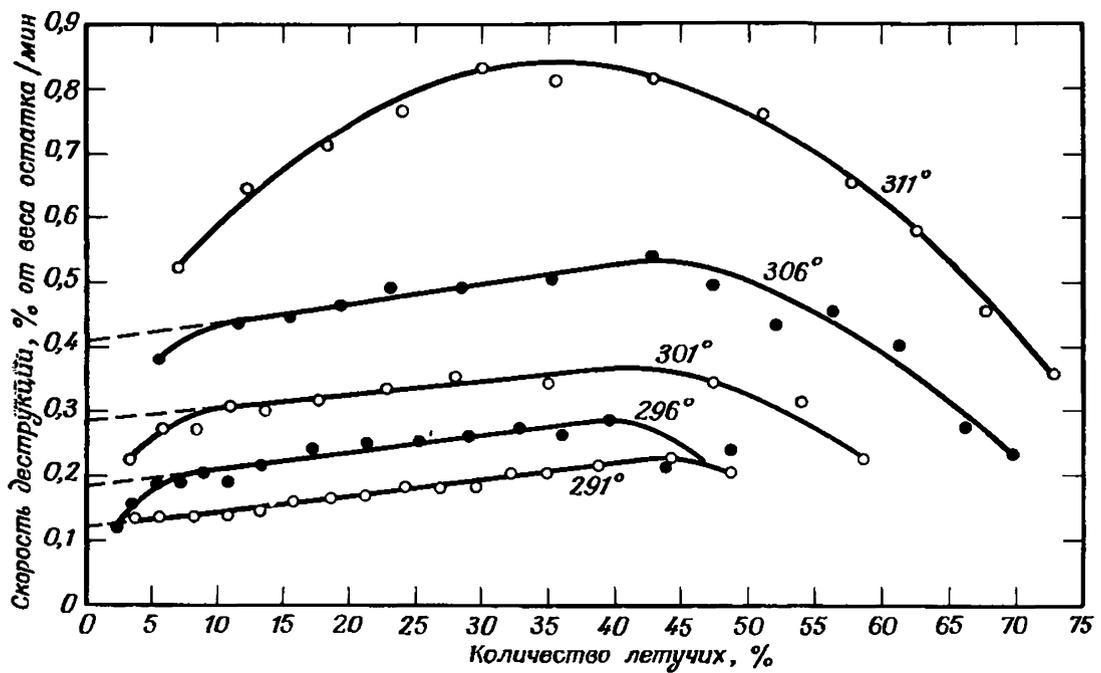
(дипентена и его изомеров) общей формулы $C_{10}H_{16}$, т. е. димеров изопрена. Средний молекулярный вес фракции $V_{пир}$ оказался равным примерно 600. Фракция $V_{пир}$, полученная при пиролизе образца 1, испарялась непосредственно в ионизационную камеру масс-спектрометра типа спектрометра Нира, что давало возможность более точно оценить массы высокого молекулярного веса. Масс-спектры были сняты при нескольких различных температурах испарения фракции. Большие пики в этих спектрах соответствовали массам общей формулы $C_{5n}H_{8n-1}$, где n колеблется от 2 до 16.

Масс-спектрограммы фракций V_{25} , полученных при пиролизе *цис*- и *транс*-полиизопрена, синтетического полиизопрена и чистого дипентена, показаны на рис. 90. Масс-пики, приведенные на этом рисунке, вычислены для каждого вещества, причем самый высокий пик условно принят за 100. Между этими четырьмя масс-спектрограммами наблюдается сходство.

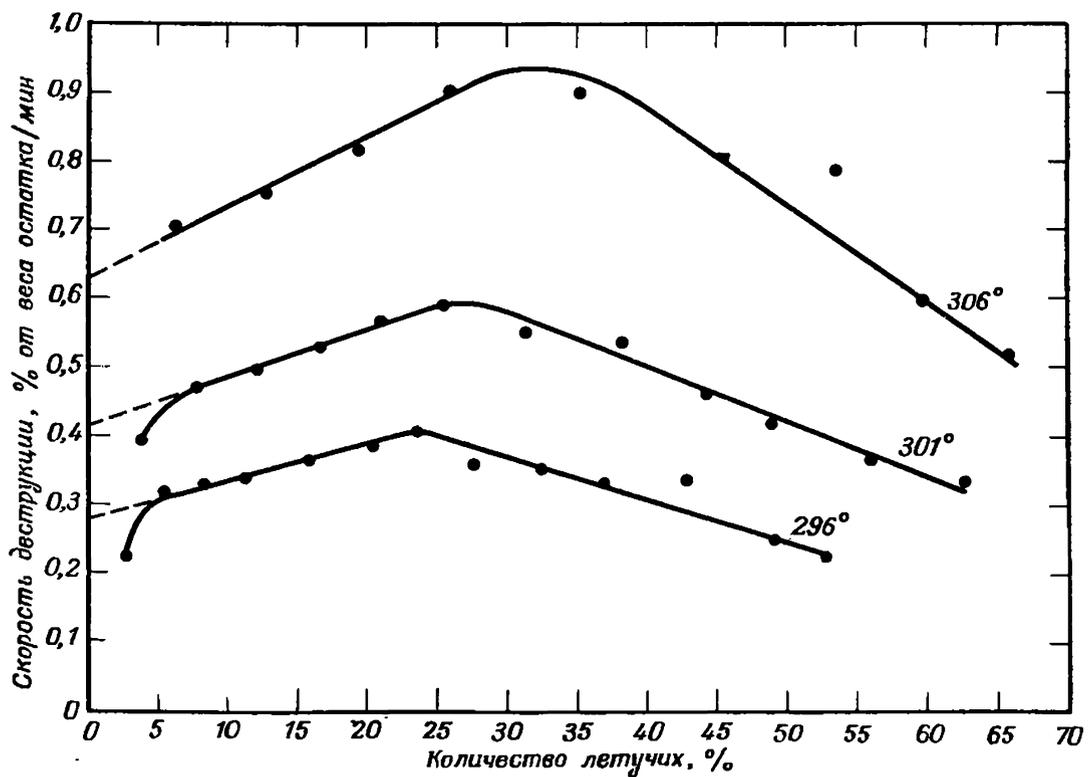
ТАБЛИЦА 114

Выход изопрена при пиролизе синтетического полиизопрена и натурального каучука

| Исследователи | Полимер | Температура пиролиза, °С | Скорость нагрева | Давление, мм рт. ст. | Вес образца, г | Выход изопрена, % | Литература |
|-------------------------|--|--------------------------|------------------|----------------------|----------------|-------------------|------------|
| Штраус и Мадорский | Синтетический полиизопрен | 300—400 | Медленный | 10 ⁻⁴ | 0,05 | 3,4 | 8 |
| Штраус и Мадорский | <i>цис</i> -Полиизопрен | 300—400 | » | 10 ⁻⁴ | 0,05 | 3,8 | 8 |
| Штраус и Мадорский | <i>транс</i> -Полиизопрен | 300—400 | » | 10 ⁻⁴ | 0,05 | 3,0 | 8 |
| Штаудингер и Фритши | <i>цис</i> -Полиизопрен | 275—320 | » | 0,1—0,3 | 170 | 4,9 | 3 |
| Штаудингер и Гайгер | » | 300—400 | » | 760 | 100 | 4,2 | 4 |
| Уолл | Синтетический полиизопрен | 400 | » | 10 ⁻³ | 0,001 | 5 | 10 |
| Уолл | <i>цис</i> - или <i>транс</i> -Полиизопрен | 400 | » | 10 ⁻³ | 0,001 | 2 | 10 |
| Мидгли и Хенн | <i>цис</i> -Полиизопрен | 700 | Быстрый | 760 | 7200 | 10 | 5 |
| Бассет и Уильямс | » | 580 | Медленный | 760 | 250 | 8,3 | 1 |
| Бассет и Уильямс | » | 650 | Быстрый | 760 | 250 | 12,9 | 1 |
| Бассет и Уильямс | » | 600 | Очень быстрый | 760 | 100 | 19,2 | 1 |
| Бунстра и Ван Амеронген | » | 500—900 | То же | 5—12 | — | 39—44 | 6 |



Р и с. 91. Скорость выделения летучих при пиролизе невулканизованного каучука, экстрагированного ацетоном (образец 2) [9].



Р и с. 92. Скорость выделения летучих при пиролизе вулканизованного каучука, экстрагированного ацетоном (образец 4).

В то время как выход дипентена зависит лишь в некоторой степени от структурного расположения мономерных звеньев в макромолекулах различных каучуков, температура, давление и вес образца оказывают существенное влияние на выход мономера и дипентена. Это видно как из результатов, полученных Бунстра и Ван Амеронгеном [6] (табл. 106), которые изучали пиролиз *цис*-полиизопрена в блоке при 500—900° при остаточном давлении 5—12 мм рт. ст., так и из результатов Мидгли и Хенна [5] (табл. 113), исследовавших пиролиз образцов *цис*-полиизопрена весом до 7200 г при 700° и атмосферном давлении. В табл. 114 показаны выходы изопрена, полученные рядом исследователей в различных условиях (температура, давление, вес образца).

Измерения [9] скорости деструкции всех семи образцов каучука, представленных в табл. 110, проведены на термовесах с вольфрамо-

ТАБЛИЦА 115
Скорость деструкции каучуков [9]

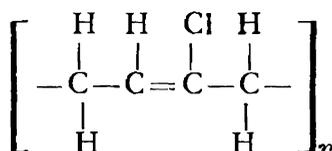
| № образца | Температура пиролиза, °С | Продолжительность опыта, мин | Общее количество летучих, % | Кажущаяся начальная скорость выделения летучих, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|-----------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|
| 2 а | 291 | 380 | 51 | 0,120 | 56 |
| | 296 | 300 | 51 | 0,180 | |
| | 301 | 290 | 60 | 0,285 | |
| | 306 | 300 | 71 | 0,412 | |
| 3 | 296 | 310 | 55 | 0,455 | 56 |
| | 301 | 180 | 62 | 0,700 | |
| 4 | 296 | 240 | 54 | 0,275 | 54 |
| | 301 | 230 | 65 | 0,416 | |
| | 306 | 200 | 73 | 0,630 | |
| 5 | 296 | 280 | 52 | 0,240 | 62 |
| | 301 | 220 | 58 | 0,385 | |
| | 306 | 150 | 59 | 0,606 | |
| 6 | 296 | 250 | 57 | 0,255 | 63 |
| | 301 | 260 | 68 | 0,430 | |
| | 306 | 200 | 70 | 0,655 | |
| | 311 | 140 | 73 | 1,070 | |

^а Кажущуюся начальную скорость при 311° нельзя было определить методом экстраполяции.

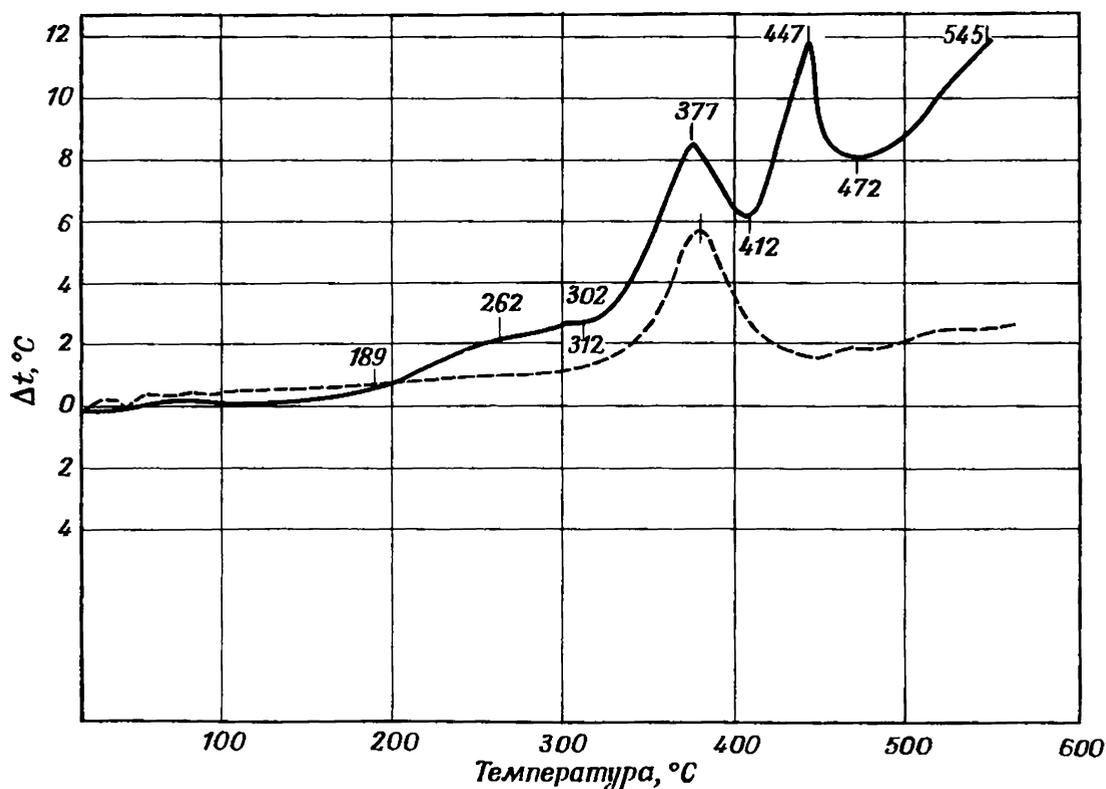
вой пружиной. На рис. 91 и 92 показаны кривые скорости деструкции образцов невулканизованного (образец 2) и вулканизованного (образец 4) каучука, представленные в виде зависимости процента остатка в минуту от степени конверсии. Для всех других каучуков наблюдается аналогичная картина. В табл. 115 указаны условия эксперимента и приведены результаты кинетических исследований; эти результаты говорят о том, что сколько-нибудь резкого различия в скоростях газообразования различных каучуков нет. Так, начальные скорости деструкции образцов 2—6 при 296° соответственно равны 0,180; 0,455; 0,275; 0,240 и 0,255% / мин.

НЕОПРЕН

Неопрен, называемый также хлоропреном, отличается от изопрена тем, что метильная группа в нем заменена на атом хлора:



Термостабильность этого каучука исследована Швенкером и Бекон [10] с помощью метода дифференциального термического



Р и с. 93. Термограмма неопрена.
 — на воздухе; — — — в азоте.

анализа (ДТА)¹. Этот метод заключается в измерении тепловых эффектов реакций, происходящих в веществе, нагреваемом с постоянной скоростью в интересующем температурном интервале. Для этого измеряют разность температур (Δt) между термически инертным стандартным веществом (в указанной работе использовалась прокаленная Al_2O_3) и изучаемым веществом. Обычно записывается зависимость Δt от температуры (термограмма). Эта зависимость имеет вид кривой, появление на ней пиков говорит об отклонении от устойчивого состояния.

Исследовавшиеся образцы весом от 75 до 150 мг нагревали со скоростью $10^\circ/мин$ от комнатной температуры до 500° . На рис. 93 приведены термограммы неопрена, нагревавшегося в азоте и на воздухе. Появившиеся при 377° пики свидетельствуют о процессе сшивания, происходящем в результате дегидрохлорирования при этой температуре. Этот вывод подтверждается также и тем, что пик при 377° остается и на термограмме, снятой в азоте, когда окисление исключено.

ЛИТЕРАТУРА

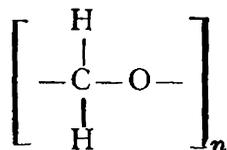
1. Bassett H. L., Williams H. G., J. Chem. Soc., 1932, 2324.
2. Williams C. G., Phil. Trans., 150, 241 (1860).
3. Staudinger H., Fritsch J., Helv. Chim. Acta, 5, 785 (1922).
4. Staudinger H., Geiger E., Helv. Chim. Acta, 9, 549 (1926).
5. Midgley T., Jr., Henne A. L., J. Am. Chem. Soc., 51, 1215 (1929).
6. Boonstra B. B. S. T., Van Amerongen G. J., Ind. Eng. Chem., 41, 161 (1949).
7. Madorsky S. L., Straus S., Thompson D., Williamson L., J. Research Nat'l. Bur. Standards, 42, 499 (1949).
8. Straus S., Madorsky S. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, 50, 165 (1953).
9. Straus S., Madorsky S. L., Ind. Eng. Chem., 48, 1212 (1956).
10. Schwenker R. F., Jr., Beck L. R., Textile Research J., 624 (August, 1960).

¹ Подробно о применении дифференциального термического анализа к исследованию полимеров см. в монографии «Новейшие методы исследования полимеров», под ред. Ки, изд-во «Мир», 1966.— *Прим. ред.*

XI. ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДЫ

ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН

Полиоксиметилен представляет полимер формальдегида:



Впервые он был открыт Бутлеровым [1] свыше ста лет назад. Полученный им полимер представлял белое твердое вещество с невысоким молекулярным весом, плавящееся с энергичным разложением при температуре $\sim 150^\circ$. Структура этого полимера оставалась невыясненной в течение многих лет до появления в двадцатых годах работ Штаудингера и сотр. [2]. Полимеризацией очищенного формальдегида в блоке при -80° им удалось получить полимер со значительно более высоким молекулярным весом. Полученный ими полиоксиметилен представлял собой прочное прозрачное или полупрозрачное твердое вещество. Позднее Мак-Дональд [3] при полимеризации формальдегида получил высокомолекулярный полимер с относительно высокой термостабильностью.

Изучению термической стабильности высокомолекулярного полиоксиметилена посвящены работы Швейцера и сотр. [4]. Формальдегид, использовавшийся для синтеза полимера, был получен из низкомолекулярного полимера путем осаждения щелочью. Осадок промывали дистиллированной водой, высушивали при 80° и подвергали термическому разложению. Полученный таким способом мономер полимеризовался при пропускании в реакционную камеру над поверхностью энергично перемешиваемой инертной жидкой среды, например гептана, содержащей инициатор (трифенилфосфин) в количестве 20 частей на тысячу. Полимер промывали ацетоном и сушили при 80° .

Швейцер и сотрудники изучали термостабильность полиоксиметилена при 222° . Полимер нагревали в стеклянном сосуде, соединенном через капилляр с атмосферой, причем колба была прикреплена к одному плечу чувствительных весов и находилась над паровой баней. Измерив потерю веса образца, можно определить скорость разложения. Как было найдено, эта реакция относится

к реакциям первого порядка. Константа скорости при 222° колеблется от 0,42 до 5,8% / мин в зависимости от условий приготовления образцов и их характеристических вязкостей.

Можно полагать, что деструкция идет в основном через отщепление мономера от концов цепи. Следовательно, чем больше молекулярный вес полимера, тем выше его термостабильность, поскольку чем длиннее цепи, тем меньше число концов цепей, от которых может отрываться мономерный осколок. Термостабильность полимера зависит также от его чистоты.

ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД И ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИД

Полученные в Национальном бюро стандартов США результаты исследования пиролиза этих полимеров в вакууме позволили дать сравнительную оценку термостойкости полиэтилена- и полипропиленоксида и сопоставить их термостойкость с термостойкостью таких полимеров, как полиэтилен, полиметилен и полипропилен [5].

В указанных работах был использован порошок полиэтиленоксида со среднечисловым молекулярным весом ~9000—10 000 (по данным анализа концевых групп). Чтобы удалить молекулы с низким молекулярным весом [6], порошок встряхивали в течение 24 час с диэтиловым эфиром, а затем высушивали в вакууме при 40°. Характеристическая вязкость полимера в четыреххлористом углеороде при 30° составляла 0,23. Перед пиролизом образец нагре-

ТАБЛИЦА 116

Пиролиз полиэтиленоксида [5]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | | |
|---------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₈₀ |
| 1 | 324 | 7,3 | 89,4 | 8,5 | 2,1 |
| 2 | 336 | 39,6 | 88,2 | 9,4 | 2,4 |
| 3 | 347 | 51,6 | 90,8 | 7,4 | 1,8 |
| 4 | 347 | 52,5 | 88,4 | 9,3 | 2,3 |
| 5 | 348 | 51,4 | 91,0 | 7,2 | 1,8 |
| 6 | 350 | 58,9 | 90,8 | 7,4 | 1,8 |
| 7 | 354 | 70,9 | 91,8 | 6,6 | 1,6 |
| 8 | 358 | 86,1 | 91,0 | 7,2 | 1,8 |
| 9 | 363 | 98,6 | 90,8 | 7,4 | 1,8 |
| | | Среднее | 90,3 | 7,8 | 1,9 |

вали в вакууме при 70° до постоянного веса. Температура плавления полимера была равна 60°.

При изучении термостойкости полипропиленоксида были использованы образцы двух типов [7]: атактический и изотактический полипропиленоксид. Термин изотактический означает, что каждый последующий асимметричный центр имеет одну и ту же конфигурацию. Атактический полимер был получен в виде стеклообразного тела, молекулярный вес его был равен 16 000. Изотактический полимер представлял собой кристаллическое вещество с температурой плавления 70° и характеристической вязкостью 2,5, что

ТАБЛИЦА 117

Пиролиз полипропиленоксидов [5]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ + V ₋₈₀ |
| Изотактический полипропиленоксид | | | | |
| 1 | 275 | 3,5 | а | а |
| 2 | 290 | 16,4 | 75,0 | 25,0 |
| 3 | 305 | 39,2 | 76,0 | 24,0 |
| 4 | 305 | 41,3 | 78,1 | 21,9 |
| 5 | 325 | 74,8 | 81,1 | 18,9 |
| 6 | 330 | 91,1 | 80,0 | 20,0 |
| 7 | 335 | 96,2 | 81,7 | 18,3 |
| 8 | 350 | 96,7 | 82,8 | 17,2 |
| 9 | 350 | 97,0 | 82,5 | 17,5 |
| 10 | 355 | 99,1 | 82,8 | 17,2 |
| | | | Среднее 80,0 | 20,0 |
| Атактический полипропиленоксид | | | | |
| 1 | 270 | 14,7 | 87,5 | 12,5 |
| 2 | 295 | 50,0 | 87,0 | 13,0 |
| 3 | 310 | 74,0 | 86,5 | 13,5 |
| 4 | 330 | 99,6 | 88,0 | 12,0 |
| | | | Среднее 87,2 | 12,8 |

^а Фракции были слишком малы для точного взвешивания.

соответствует молекулярному весу 215 000. Перед пиролизом полимеры нагревали в вакууме при 100° до постоянного веса.

Пиролиз [5] всех трех полимеров проводили в вакуумной установке (рис. 3). Вес образца составлял 25—50 мг. В табл. 116 и 117 приведены полученные результаты. Время нагрева до заданной температуры составляло 15 мин, затем образцы выдерживали при заданной температуре в течение 30 мин. По разработанной ранее методике пиролиза летучие продукты разделяли молекулярной перегонкой на несколько фракций: $V_{\text{пир}}$, V_{25} , V_{-80} и V_{-190} . В случае полиэтиленоксида выход фракции V_{-190} был весьма невелик: менее 0,1% от веса исходного образца. Масс-спектрометрический анализ фракции показал, что она представляет смесь H_2 , CH_4 и CO . Аналогичные фракции были выделены и при пиролизе полипропиленоксидов, но количество их оказалось недостаточным даже для анализа.

ТАБЛИЦА 118

Масс-спектрометрический анализ фракции $V_{25} + V_{-80}$, полученной при пиролизе полиэтиленоксида [5]

| Компоненты ^а | Выделено, % от общего количества летучих |
|--|---|
| Формальдегид | 0,7 |
| Этанол | 0,4 |
| Этиленоксид | 3,9 |
| Углекислый газ | 1,0 |
| Вода | 0,2 |
| Примерно 20 насыщенных и ненасыщенных соединений, содержащих от 1 до 7 атомов углерода (спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, эфиры простые и сложные) | 3,5 |
| Итого | 9,7 |

^а Приведены усредненные результаты анализа фракций, полученных в опытах 3, 7 и 8 (табл. 116).

Фракции V_{25} и V_{-80} , полученные при пиролизе полиэтиленоксида, анализировались на масс-спектрометре отдельно, но результаты анализа сведены в одну табл. 118. Как видно из данных этой таблицы, выход мономера составляет 3,9% от суммы летучих, т. е. он значительно выше, чем выход мономера при пиролизе

полиэтилена или полиметилена (1%). При пиролизе полипропиленоксидов фракции V_{25} и V_{-80} не разделялись и анализировались как одна фракция V_{25} . Результаты масс-спектрометрического анализа двух модификаций полипропиленоксида показаны в табл. 119,

ТАБЛИЦА 119

Масс-спектрометрический анализ фракции $V_{25} + V_{-80}$, полученной в результате пиролиза полипропиленоксидов [5]

| Компоненты | Изотактический полипропиленоксид, а | | Атактический полипропиленоксид, б | |
|--|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| | мол.% от фракции | вес.% от суммы летучих | мол.% от фракции | вес.% от суммы летучих |
| Этилен | 3,0 | 0,31 | 0,4 | 0,03 |
| Этан | 0,9 | 0,09 | 1,4 | 0,09 |
| Ацетальдегид | 39,6 | 6,34 | 40,3 | 4,00 |
| Пропен | 14,5 | 2,22 | 8,0 | 0,75 |
| Пропиленоксид | 5,2 | 1,16 | 4,7 | 0,61 |
| Ацетон | 11,3 | 2,39 | 17,0 | 2,22 |
| 1-Оксипропиленоксид-1.2 | 1,3 | 0,35 | 0 | 0 |
| Изопропиловый спирт | 2,4 | 0,53 | 4,4 | 0,65 |
| Метилэтилкетон | 2,1 | 0,55 | 3,1 | 0,50 |
| Метилизопропиловый эфир | 1,3 | 0,35 | 2,1 | 0,35 |
| Этилизопропиловый эфир | 2,5 | 0,80 | 2,4 | 0,47 |
| Дипропиловый эфир | 5,9 | 2,19 | 6,2 | 1,43 |
| Неидентифицированные соединения с массовыми числами до 101 | 10,0 | 2,72 | 10,0 | 1,70 |
| Итого | 100,0 | 20,00 | 100,0 | 12,80 |

а Средние результаты опытов 2, 5, 6 и 7 (см. табл. 117).

б Средние результаты опытов 1 и 2 (см. табл. 117).

а в табл. 120 представлены сравнительные результаты по пиролизу полиэтилена и полипропилена и их соответствующих оксидов.

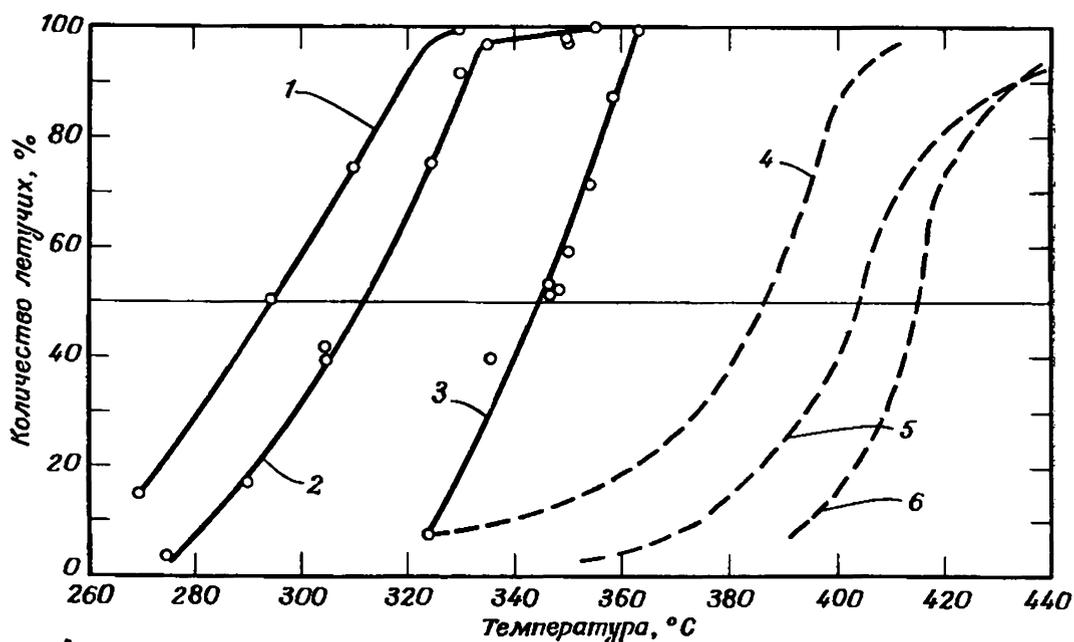
Средние молекулярные веса фракций $V_{\text{пир}}$, полученных при пиролизе полиэтиленоксида и изотактического полипропиленоксида, по данным микрокриоскопии в бензоле соответственно равны 675 и 606.

ТАБЛИЦА 120

Сравнение результатов пиролиза полиэтилена и полипропилена и их оксидных аналогов

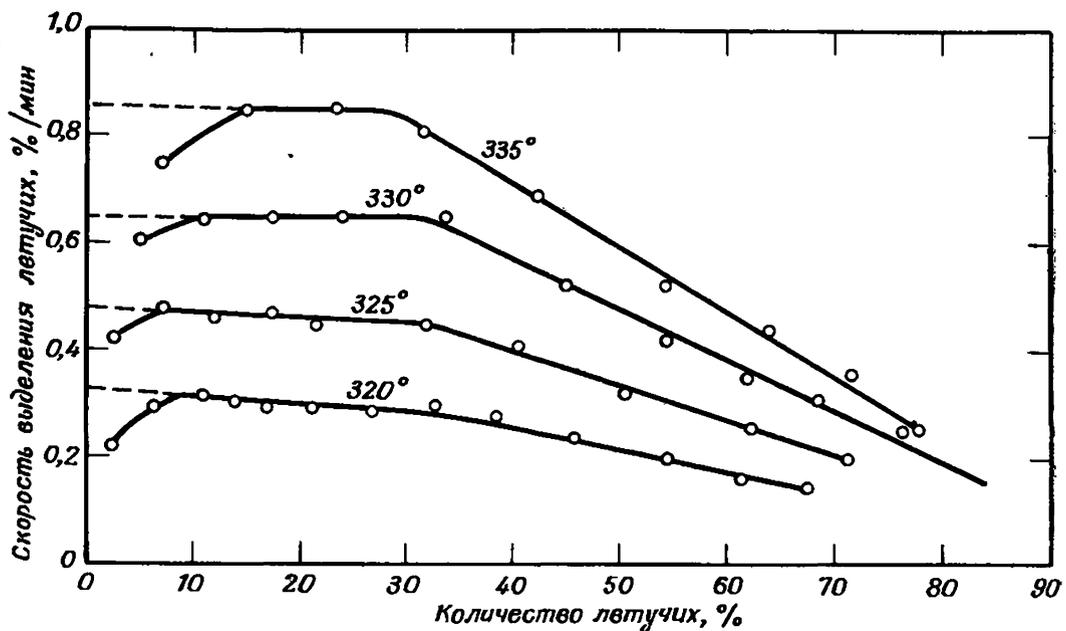
| Полимер | Выход $V_{25} + V_{-80}$, вес. % | № таблицы |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| $[C_2H_4]_n$ | 3,2 | 47 |
| $[C_2H_4O]_n$ | 9,7 | 116 |
| $[C_3H_6]_n$ | 13,7 | 55 |
| $[C_3H_6O]_n$ изотактический | 20,0 | 117 |
| $[C_3H_6O]_n$ атактический | 12,8 | 117 |

На рис. 94 сравнивается относительная термостабильность полимерных окисей и полиуглеводородов. Кривые для полиэтиленоксида и полипропиленоксидов построены на основании данных табл. 116 и 117. Аналогичные кривые для полиэтилена, полиметилена и полипропилена, приведенные для сравнения, основаны на соответствующих цифровых данных. Как указано выше, удобным способом выражения термостабильности полимера служит величина T_h — температура, при которой потеря веса полимера за 45 мин нагрева,



Р и с. 94. Относительная термостабильность полиалкиленоксидов и их углеводородных аналогов [5].

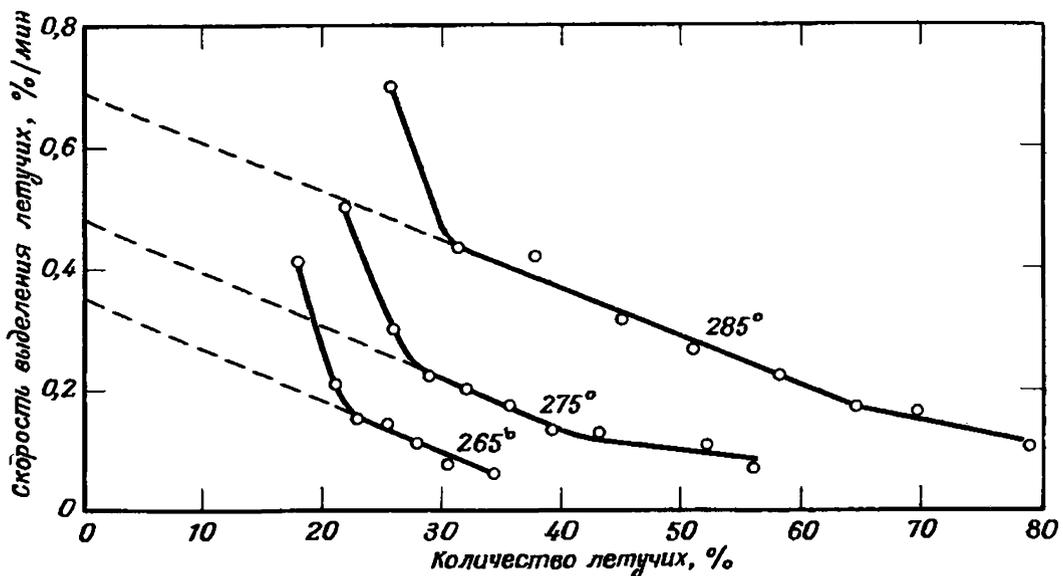
— полиалкиленоксиды: 1 — атактический полипропиленоксид, 2 — изотактический полипропиленоксид, 3 — полиэтиленоксид; — — — полиолефины: 4 — полипропилен, 5 — полиэтилен, 6 — полиметилен.



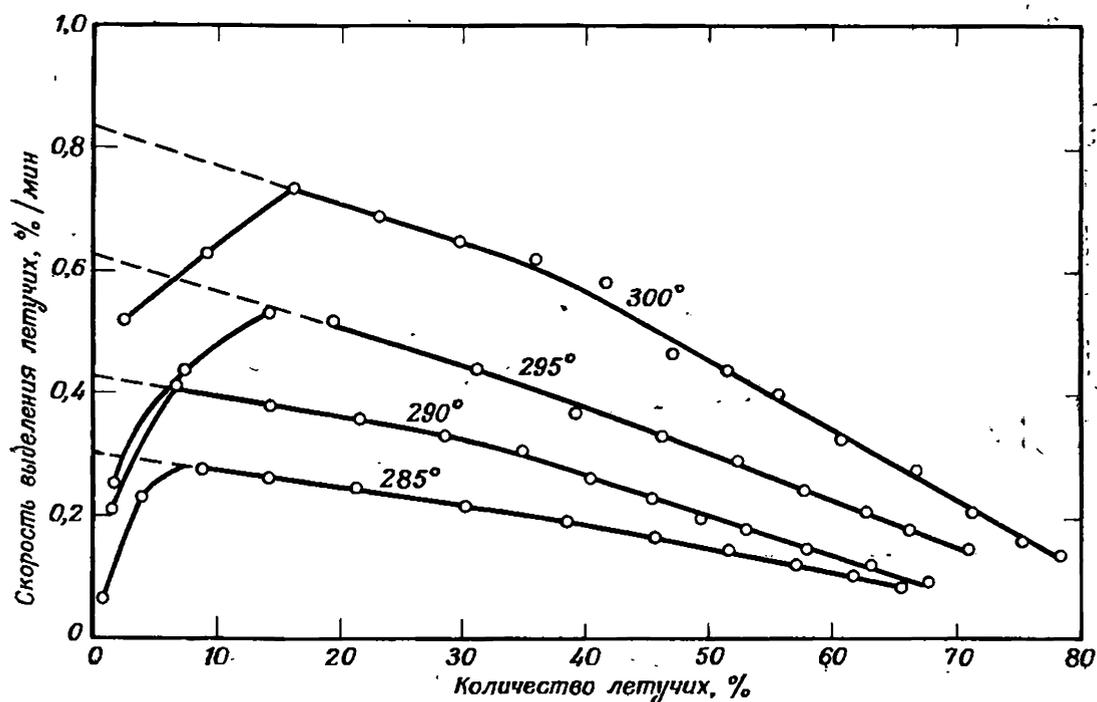
Р и с. 95. Скорость выделения летучих при пиролизе полиэтиленоксида [5].

включая и 15-минутный предварительный нагрев, составляет 50%. Для атактического полипропиленоксида, изотактического полипропиленоксида, полиэтиленоксида, полипропилена, полиэтилена и полиметилена T_h соответственно равна 295, 312, 347, 387, 406 и 415°.

Кинетические исследования термодеструкции трех указанных полиоксидов проводились с использованием пружинных термо-



Р и с. 96. Скорость выделения летучих при пиролизе атактического полипропиленоксида [5].



Р и с. 97. Скорость выделения летучих при пиролизе изотактического полипропиленоксида [5].

весов с вольфрамовой пружиной. На рис. 95, 96 и 97 приведены результаты этих исследований. У полиэтиленоксида (рис. 95) и изотактического полипропиленоксида (рис. 97) начальные скорости деструкции низкие. На кривых скорости наблюдается максимум при примерно 10—15%-ной потере веса, а затем происходит постепенное уменьшение скорости до 90—100%-ной потери веса. Начальные скорости деструкции атактического полипропиленоксида столь велики (рис. 96), что их нельзя точно измерить; уменьшение скорости наблюдается при потере ~18—28% веса. Далее скорость уменьшается почти линейно до 40—90%-ной потери веса.

Некоторые условия проведения экспериментов и количественные результаты кинетических исследований представлены в табл. 121. Начальные скорости, приведенные в этой таблице, получены путем экстраполяции средней линейной части кривых скорости до оси ординат. При сравнении скоростей для трех полимеров найдено, что полиэтиленоксид значительно более термостабилен, чем полипропиленоксиды, и что изотактический полипропиленоксид превосходит по термостабильности его атактический аналог. Причинами неодинаковой стабильности полипропиленоксидов могут быть как различия в строении их цепей, так и существенное различие в их молекулярных весах (16 000 у атактического и 215 000 у изотактического полимеров). Тот же самый порядок термостабильности трех полимеров наблюдается, если исходить

из данных, приведенных на рис. 94. Полиэтилен и полипропилен, более термостабильны, чем их соответствующие оксидные аналоги (рис. 94).

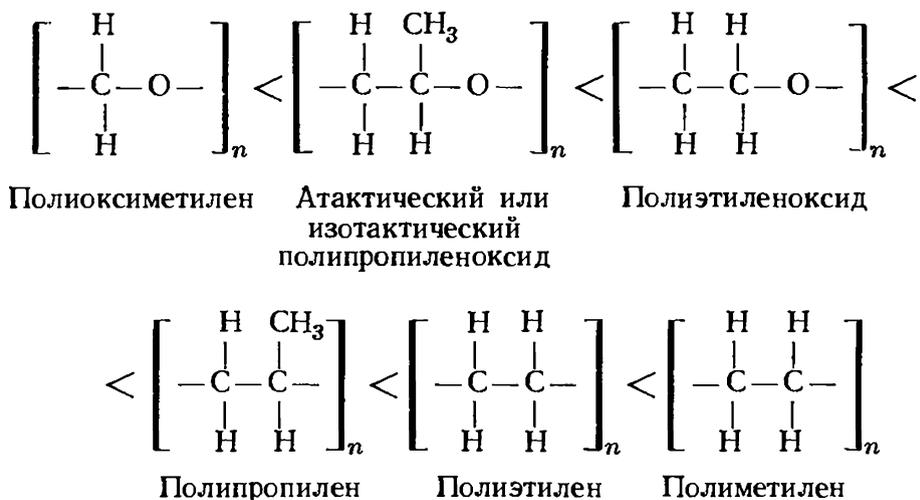
ТАБЛИЦА 121

Скорости термической деструкции полиэтиленоксида и полипропиленоксидов [5]

| Температура пиролиза, °C | Кажущаяся начальная скорость деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|----------------------------------|--|---------------------------------|
| Полиэтиленоксид | | |
| 320 | 0,33 | 46 |
| 325 | 0,48 | |
| 330 | 0,65 | |
| 335 | 0,86 | |
| Изотактический полипропиленоксид | | |
| 285 | 0,30 | 45 |
| 290 | 0,43 | |
| 295 | 0,62 | |
| 300 | 0,83 | |
| Атактический полипропиленоксид | | |
| 265 | 0,35 | 20 |
| 275 | 0,48 | |
| 285 | 0,69 | |

На основании вышеизложенного можно сказать, что введение кислорода в цепь углеводородного полимера обычно снижает термостабильность полимера, поскольку связь С—О в данном случае менее прочная, чем связь С—С. Так, чем больше кислорода содержится в цепи, тем ниже термостабильность полимера. Кроме этого, дальнейшее ухудшение термостабильности наблюдается при наличии в цепи третичных и четвертичных атомов углерода. И наконец, в большой степени термостабильность зависит от молекулярного веса полимера. Стабильность полимера, имеющего молекулярный вес до 50 000, значительно ниже, чем у полимеров с молекулярным весом порядка 100 000; но если молекулярные веса превышают 100 000, то различие в молекулярных весах уже не оказывает заметного влияния на термостабильность. Указанные положения объясняют установленный порядок термостабильности полиалкиленоксидов, рассматриваемых в этой главе, и некоторых полиолефинов, которые располагаются в следующей последова-

тельности в порядке увеличения термостабильности:



Образование мономеров при деструкции полиалкиленоксидов, очевидно, идет по тому же самому механизму, что и в случае полиолефинов, полистиролов и других полимеров. Чем больше содержание кислорода в цепи и меньше количество атомов водорода, способных участвовать в реакции внутримолекулярной передачи цепи

ТАБЛИЦА 122

Выход мономеров при пиролизе некоторых полиолефинов и полиоксидов [5]

| Полимер | Выход мономера, % | № таблицы |
|------------------------------------|-------------------|-----------|
| Полиметилен | 0,03 | 48 |
| Полипропилен | 0,17 | 56 |
| Полиэтиленоксид | 3,9 | 118 |
| Полипропиленоксид (атактический) | 3,55 ^a | 119 |
| Полипропиленоксид (изотактический) | 2,83 ^a | 119 |
| Полиизобутилен | 18,1 | 57 |
| Полиоксиметилен | 100,0 | Глава XI |

^a Включая ацетон, который является изомером пропиленоксида.

в месте разрыва связи, тем выше выход мономера. Однако наличие кислорода и третичных или четвертичных атомов углерода в цепи снижает термостабильность полимера. В табл. 122 указан выход

мономеров при деструкции некоторых полиолефинов и полиалкилен-оксидов. О зависимости между термостабильностью и содержанием кислорода и третичных или четвертичных атомов углерода в полимерной цепи можно судить и по рис. 94.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А., *Апп.*, **111**, 242 (1850).
2. Staudinger H., *Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose*, Springer, Berlin, 1932.
3. Mac Donald R. N., пат. США 2768994 (1956).
4. Schweitzer C. E., Mac Donald R. N., Punderson J. O., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 158 (1959).
5. Madorsky S. L., Straus S., *J. Polymer Sci.*, **36**, 183 (1959).
6. Mandelkern L., Quinn F. A., *J. Appl. Phys.*, **25**, 830 (1954).
7. Price C. C., Osgan M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4787 (1956).

ХИ. ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ХЛОПКОВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА, ГИДРОЦЕЛЛЮЛОЗА, ВИСКОЗНЫЙ ШЕЛК, ФОРТИЗАН, ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКИСЛЕННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Хлопковая целлюлоза, ее производные и модификации представляют наиболее важные материалы, используемые для получения тканей и волокон. Изучение термодеструкции этой группы полимеров, особенно в условиях пиролиза, очень важно со многих точек зрения. С научной точки зрения такие исследования способствуют раскрытию молекулярной структуры полимеров и, кроме того, выяснению механизма и кинетики их деструкции. Такое же большое значение эти работы имеют и с практической точки зрения. Ткани и волокна на основе хлопковой целлюлозы, различных ее модификаций и производных широко используются в производстве бумаги, одежды, обивочных и защитных материалов, парашютов и т. д. Поэтому проблема деструкции этих материалов при нагревании, и в особенности проблема их горючести, представляется весьма значительной.

В этой связи особенно полезными являются те испытания, которые связаны с оценкой степени деструкции в зависимости от температуры, определением относительных количеств и химической природы летучих и нелетучих продуктов деструкции, а также скоростей и энергий активации реакций, лежащих в основе такой деструкции. Результаты таких работ способствуют созданию новых целлюлозных материалов, более термостабильных и огнестойких.

Целлюлоза широко используется также и в космической технике, например для предохранения носовых конусов при возвращении космических кораблей в плотные слои атмосферы и как связующее в твердом ракетном топливе. Из этого опять-таки следует важность понимания процессов, лежащих в основе деструкции целлюлозных материалов, в особенности при высоких температурах.

Термические свойства целлюлозных материалов изучены весьма широко. Проводившиеся в течение ряда лет в Национальном бюро стандартов США [1, 2] работы были посвящены изучению пиролиза некоторых целлюлозных материалов в вакууме и в азоте при атмосферном давлении. Для анализа летучих продуктов были использованы масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия и микроскопия. Швенкер и Паксу [3] изучали пиролиз целлюлозы

в воздушном потоке, двигающемся со скоростью 500—900 см/мин. Они провели химический анализ летучих продуктов, собранных в ловушке при 0°. Холмс и Шоу [4] использовали оборудование, подобное разработанному в Национальном бюро стандартов США, и анализировали продукты методом ИКС и химическим путем. Беркович-Маттук и Ногучи [5] подвергли образцы целлюлозы флэш-пиролизу в токе гелия. Летучие продукты деструкции были разделены на фракции и анализировались методами газовой хроматографии и ИКС. Как было найдено, они состоят в основном из CO, CO₂, H₂O и смолы. Остаток, образующийся при полном пиролизе, представлял карбонизованную массу.

Для пиролиза хлопковой целлюлозы, различных ее модификаций и производных [1, 2] была использована вакуумная аппаратура (рис. 3), а кинетика деструкции изучалась на пружинных весах (рис. 8, I и 8, II). Исследовались следующие материалы: хлопок, гидроцеллюлоза, вязкозный шелк, фортизан, триацетат целлюлозы и окисленная целлюлоза.

Хлопок очищали экстракцией кипящим спиртом для обеспарафинирования, затем погружали на 2 час в кипящий 1%-ный водный раствор едкого натра в отсутствие воздуха с тем, чтобы освободить от пектиновых соединений, промывали дистиллированной водой, нейтрализовали разбавленной уксусной кислотой, снова промывали водой и, наконец, высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для получения гидроцеллюлозы очищенный хлопок примерно на 15 час погружали в 6 н. соляную кислоту. После промывки дистиллированной водой с целью удаления кислоты гидроцеллюлозу высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Вязкозный шелк, или регенерированную целлюлозу, обычно получают обработкой хлопка раствором едкого натра, в результате чего образуется щелочная целлюлоза; ее превращают под действием сероуглерода в ксантогенат целлюлозы. Затем при растворении ксантогената в растворе каустической соды получают вязкозу. Осаждением кислотой из раствора выделяют шелк. Используемый для исследований материал представлял промышленное волокно (900 денье, 100 моноволокон). Его обработали теплым раствором водного аммиака, промыли теплой водой и высушили на воздухе при комнатной температуре.

Для определения степени влажности и содержания летучих адсорбированных веществ образцы высушивали до постоянного веса в вакууме при 100°. Такая сушка длилась 60 мин. Потеря веса в результате сушки в пересчете на вес высушенного образца составляла 3,7; 4,1 и 8,6% для хлопка, гидроцеллюлозы и вязкозного шелка соответственно. При проведении пиролиза образцы предварительно высушивали подобным образом в вакуумной установке и летучие удаляли до начала пиролиза. Веса образцов и

фракций всюду приводятся в пересчете на вес сухих образцов [1, 2].

В ряде опытов были использованы образцы хлопка, пропитанные хлористым натрием или содой, и образцы вискозного шелка, пропитанные содой. Для пропитки взвешенное количество целлюлозы помещали в пиролизическую ячейку и добавляли туда же взвешенное количество соли. Затем добавляли небольшое количество воды и испаряли воду в термостате при $\sim 80^\circ$. Высушивание завершали в вакууме аналогично тому, как это делалось для неимпрегнированных образцов.

Фортизан получали из ацетата целлюлозы или других эфиров омылением. Образец, который затем использовался в исследовании, очищали, промывая его в течение 1 час горячим (70°) водным раствором соды и высококачественным мылом, затем промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Влажность очищенного образца составляла 5,24% от веса сухого образца.

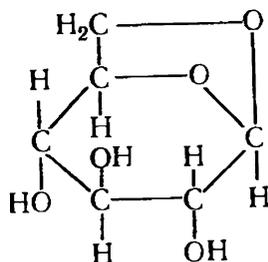
Промышленный образец триацетата целлюлозы экстрагировали холодным этанолом, сушили на воздухе, промывали горячей дистиллированной водой и снова сушили на воздухе. Очищенный материал высушивали в течение 30 мин при 50° . При сушке потеря в весе составляла 1,4% (от веса сухого образца).

Целлюлоза, окисленная двуокисью азота, представляла чистый продукт, предназначенный для хирургических целей. Влажность определяли путем нагревания образца в вакууме в течение 30 мин при 50° или вакуумированием другого образца в течение 16 час при комнатной температуре. В обоих случаях потеря веса была приблизительно одинаковой: 10,1% от веса сухого образца. Определение карбоксильных групп кальций-ацетатным методом говорит о том, что 92,3% первичных спиртовых групп окислены. Результаты анализа элементарного состава окисленной целлюлозы (40,73% С, 4,43% Н, 54,62% О и 0,22% N) хорошо согласуются с расчетными данными (41,19% С, 4,71% Н и 54,10% О), вычисленными с учетом того, что 92,3% первичных спиртовых групп окислены в карбоксильные.

Для изучения пиролиза [1, 2] во времени образцы весом примерно 5—85 мг нагревали при постоянных температурах. Летучие продукты собирали, разделяли на фракции и анализировали методами масс-спектрометрии и микрокриоскопии. В табл. 123 приведены данные, полученные при проведении пиролиза хлопка, различных его модификаций, а также хлопка, пропитанного хлористым натрием и содой, т. е. добавками, замедляющими горение. Большинство опытов с указанными образцами проводилось по стадиям, что позволяло разделить газообразные продукты, выделяющиеся на каждой стадии. Однако некоторые опыты проводились и в одну стадию

Как было показано масс-спектрометрическим анализом, фракция V_{25} состоит в основном из воды с небольшой примесью ацетальдегида. Фракции V_{-80} и V_{-190} , которые также анализировались на масс-спектрометре, состоят из CO_2 и CO соответственно. Как видно из табл. 123, хлопок и гидроцеллюлоза при пиролизе ведут себя аналогичным образом и несколько отличаются от вязкого шелка и фортизана, при пиролизе которых образуется больше H_2O , CO_2 и CO и меньше смолы. Добавление $NaCl$ или Na_2CO_3 приводит к увеличению выхода H_2O , CO и CO_2 и уменьшению выхода $V_{пир}$ (смолы).

При масс-спектрометрическом анализе смол, образующихся в результате пиролиза хлопковой целлюлозы и вязкого шелка и чистого левоглюкозана, получены весьма сходные масс-спектрограммы; потому можно предположить, что в состав смолы входит левоглюкозан.



Следует отметить, что на спектрограммах и целлюлозы, и левоглюкозана, и смолы имеются пики, соответствующие массовым числам 126 и 144. Это пики левоглюкозана (мол. вес. 180) и элементарного звена целлюлозы (мол. вес 162) за вычетом двух и одной молекулы воды соответственно.

Состав смолы, образующейся при пиролизе целлюлозы, исследовался также методом инфракрасной спектроскопии. Образцы чистого левоглюкозана и фракции $V_{пир}$, образующейся в результате пиролиза хлопка, растворяли в метаноле. Затем испарением растворителя на пластинке из каменной соли получали тонкие пленки и снимали спектры поглощения этих пленок. Как видно из рис. 98, единственное существенное различие между спектрами состоит в наличии в спектре фракции $V_{пир}$ полосы поглощения при $5,78 \text{ мк}$. Это подтверждает тот факт, что $V_{пир}$ содержит левоглюкозан и соединение с группами $C=O$.

На рис. 98 приведены также ИК-спектры поглощения исходной хлопковой целлюлозы и деструктурированной хлопковой целлюлозы (потеря веса 16%). Здесь также нетрудно заметить большое сходство между спектрами. Различие между ними состоит в том, что в спектре остатка имеется полоса поглощения при $\sim 5,7 \text{ мк}$, отсутствующая в спектре исходной целлюлозы. Возможно, что это полоса карбонильной группы.

ТАБЛИЦА 123
Пиролиз целлюлозы в вакууме [1, 2]

| Температура пиролиза, °С | Вес образца, мг | Продолжительность, мин | | Количество летучих, % | | Количество летучих фракций, % от суммы летучих по стадиям | | | | |
|-----------------------------|--------------------|------------------------|-----------|-----------------------|-------|--|---------------------------------------|--|---------------------------|--|
| | | каждой стадии | суммарная | на каждой стадии | всего | V _{пир} | V ₂₅ (H ₂ O) | V ₋₈₀ (CO ₂) | V ₋₁₉₀ (CO) | |
| Хлопок | | | | | | | | | | |
| 250 | 49,1 | 300 | 300 | 2,7 | 2,7 | 26,3 | 53,9 | 12,0 | 7,8 | |
| 280 | 83,3 | 38 | 38 | 3,3 | 3,3 | 33,9 | 50,7 | 10,5 | 4,9 | |
| 280 | 83,3 | 58 | 96 | 7,0 | 10,3 | 55,9 | 36,1 | 6,0 | 2,0 | |
| 280 | 83,3 | 53 | 149 | 9,1 | 19,4 | 63,8 | 29,6 | 5,4 | 1,2 | |
| 280 | 83,3 | 100 | 249 | 15,9 | 35,3 | — | — | — | — | |
| 280 | 83,3 | 77 | 326 | 9,8 | 45,1 | 70,2 | 23,6 | 4,7 | 1,5 | |
| 280 | 83,3 | 180 | 506 | 16,7 | 61,8 | — | — | — | — | |
| 280 | 83,3 | 155 | 661 | 7,8 | 69,6 | 70,8 | 21,9 | 5,5 | 1,8 | |
| 321 | 39,5 | 9 | 9 | 22,0 | 22,0 | 65,2 | 28,2 | 4,3 | 2,3 | |
| 397 | 13,8 | 159 | 159 | 91,4 | 91,4 | 69,6 | 22,5 | 6,2 | 1,7 | |
| Гидроцеллюлоза | | | | | | | | | | |
| 280 | 80,0 | 35 | 35 | 4,3 | 4,3 | 40,6 | 49,7 | 6,7 | 3,0 | |
| 280 | 80,0 | 86 | 121 | 8,1 | 12,4 | 59,0 | 32,3 | 6,9 | 1,8 | |
| 280 | 80,0 | 72 | 193 | 9,3 | 21,7 | 62,4 | 31,5 | 4,7 | 1,4 | |
| 280 | 80,0 | 130 | 323 | 17,3 | 39,0 | — | — | — | — | |
| 280 | 80,0 | 120 | 443 | 13,1 | 52,1 | 73,7 | 20,9 | 4,0 | 1,4 | |
| 280 | 80,0 | 185 | 628 | 13,5 | 65,6 | 76,7 | 18,0 | 3,7 | 1,6 | |

Вискозный шелк

| | | | | | | | | | |
|-----|------|----|-----|------|------|------|------|------|-----|
| 280 | 85,6 | 7 | 7 | 3,3 | 3,3 | 19,6 | 61,7 | 11,7 | 7,0 |
| 280 | 85,6 | 19 | 26 | 3,7 | 7,0 | 24,4 | 59,1 | 10,5 | 6,0 |
| 280 | 85,6 | 22 | 48 | 5,3 | 12,3 | 39,5 | 48,4 | 8,7 | 3,4 |
| 280 | 85,6 | 24 | 72 | 6,2 | 18,5 | 51,8 | 37,9 | 7,8 | 2,5 |
| 280 | 85,6 | 65 | 137 | 16,3 | 34,8 | — | — | — | — |
| 280 | 85,6 | 32 | 169 | 6,2 | 41,0 | 52,6 | 37,1 | 8,1 | 2,2 |
| 295 | 12,5 | 57 | 57 | 45,3 | 45,3 | 48,2 | 40,8 | 7,8 | 3,2 |

Фортизан

| | | | | | | | | | |
|-----|------|---|----|---|----|------|------|-----|-----|
| 295 | 30,2 | — | 39 | — | 20 | 38,2 | 45,2 | 9,6 | 7,0 |
| 310 | 54,6 | — | 57 | — | 68 | 49,1 | 41,0 | 6,7 | 3,2 |

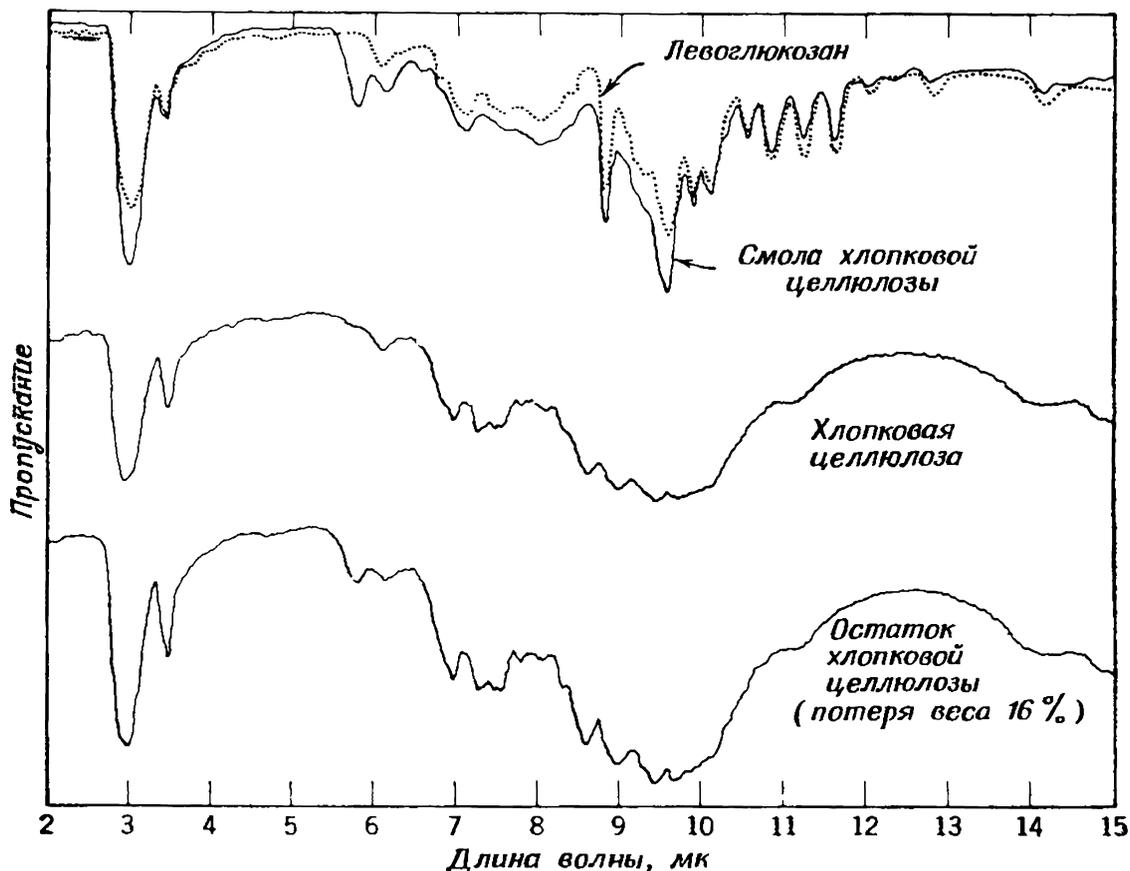
Хлопок, пропитанный Na₂CO₃ (7%)

| | | | | | | | | | |
|-----|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 251 | 10,0 | 180 | 180 | 36,8 | 36,8 | 6,1 | 61,0 | 19,6 | 13,3 |
| 291 | 10,0 | 30 | 210 | 14,6 | 51,4 | 15,3 | 54,6 | 22,7 | 7,4 |

Хлопок, пропитанный NaCl (8%)

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 280 | 7,1 | 120 | 120 | 49,3 | 49,3 | 12,2 | 59,3 | 14,9 | 13,6 |
|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|

Как видно из данных, приведенных в табл. 123, в термическом поведении хлопка, гидроцеллюлозы, вискозного шелка и фортизана имеется много общего. В случае целлюлозы и различных ее модификаций с повышением температуры и степени деструкции выход смолы увеличивается, а выход H_2O и CO_2 уменьшается. Выход CO во всех случаях довольно низкий. Добавки в основном



Р и с. 98. ИК-спектры левоглюкозана, смолы хлопковой целлюлозы и остатка хлопковой целлюлозы (при потере веса 16%) [1].

уменьшают выход воспламеняющихся летучих, выступая, таким образом, в роли замедлителей горения.

Пиролиз триацетата целлюлозы проводился в тех же самых условиях, что и пиролиз хлопка и его модификаций. В табл. 124 приведены данные, полученные при изучении пиролиза этого полимера в чистом виде, а также пропитанного хлористым натрием и содой. Большинство опытов проводилось по стадиям и только несколько — в одну стадию. Летучие продукты отбирали на каждой стадии.

Во всех опытах с использованием добавок, за исключением опыта 14, табл. 124, образцы смешивали с сухой порошкообразной

ТАБЛИЦА 124

Летучие фракции, образующиеся при пиролизе триацетата целлюлозы [2]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Вес образца, мг | Продолжительность, мин | | Количество летучих, % | | Содержание летучих фракций, % от суммы летучих | | | |
|---|--------------------------|-----------------|------------------------|-----------|-----------------------|-----------|--|-----------------|------------------|-------------------|
| | | | каждой стадии | суммарная | на каждой стадии | суммарное | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₈₀ | V ₋₁₉₀ |
| Триацетат целлюлозы | | | | | | | | | | |
| 1 | 25—465 | 10,5 | 325 | 325 | 89,6 | 89,6 | 44,5 | 44,6 | 6,0 | 4,9 |
| 2 | 250 | 43,2 | 30 | 30 | 1,8 | 1,8 | — | — | — | — |
| 3 | 310 | — | 56 | 86 | 33,1 | 34,9 | 44,8 | 47,5 | 4,4 | 3,3 |
| 4 | 310 | — | 58 | 144 | 27,2 | 62,1 | 48,0 | 45,9 | 4,0 | 2,1 |
| 5 | 310 | — | 90 | 234 | 14,3 | 76,4 | 35,7 | 55,5 | 5,7 | 3,1 |
| Триацетат целлюлозы, пропитанный NaCl (9,1%) | | | | | | | | | | |
| 6 | 250 | 47,8 | 30 | 30 | 1,6 | 1,6 | — | — | — | — |
| 7 | 310 | — | 22 | 52 | 46,9 | 48,5 | 51,1 | 45,1 | 2,5 | 1,3 |
| 8 | 250 | 20,0 | 30 | 30 | 1,7 | 1,7 | — | — | — | — |
| 9 | 300 | — | 25 | 55 | 38,9 | 38,9 | 51,0 | 44,7 | 3,7 | 0,6 |
| 10 | 300 | — | 60 | 115 | 79,1 | 79,1 | 44,7 | 48,7 | 5,9 | 0,7 |
| Триацетат целлюлозы, пропитанный Na ₂ CO ₃ (9,0%) | | | | | | | | | | |
| 11 | 250 | 47,0 | 22 | 22 | 8,2 | 8,2 | 13,0 | 64,6 | 21,0 | 1,4 |
| 12 | 250 | — | 157 | 179 | 14,8 | 23,0 | 5,1 | 75,3 | 16,9 | 2,7 |
| 13 | 310 | — | 43 | 222 | 44,3 | 67,3 | 4,8 | 80,5 | 11,5 | 3,2 |
| 14 | 310 | 44,8 | 60 | 60 | 69,5 | 69,5 | 5,1 | 76,9 | 14,8 | 3,2 |
| 15 | 310 | 20,0 | 60 | 60 | 69,3 | 69,3 | 5,5 | 78,3 | 13,1 | 3,1 |

солью непосредственно в пиролитической ячейке, затем смесь увлажняли каплей воды, чтобы достигнуть лучшего распределения соли в полимере (триацетате целлюлозы). Перед проведением пиролиза образцы нагревали до постоянного веса на воздухе при 80—90°. В опыте 14 образец тщательно смешивали с порошкообразным Na_2CO_3 , не увлажняя его. Целью этого опыта было выяснение возможности взаимодействия триацетата целлюлозы с содой при 80—90° при предварительном нагревании влажной смеси и деацетилирования ацетата. Условия пиролиза в опытах 14 и 15 были одинаковыми. Как видно из табл. 124, результаты оказались достаточно идентичными.

Из приведенных в табл. 125 результатов масс-спектрометрического анализа более летучих фракций в опытах 1, 14 и 15 видно, что основную часть фракции V_{25} во всех случаях составляет уксусная

ТАБЛИЦА 125

Масс-спектрометрический анализ летучих фракций, образующихся при пиролизе триацетата целлюлозы [2]

| № опыта ^a | Фракция | Состав фракций, мол. % | | | | | | | |
|----------------------|------------|------------------------|-------------|---------------|---------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | | H_2 | CO | CO_2 | CH_4 | CH_3OH | CH_3COOH | $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ | CH_3CHO |
| 1 | V_{25} | | | 96,6 | | | 100 | | |
| | V_{-80} | | | | | | | 1,2 | 2,2 |
| | V_{-190} | 4,7 | 72,7 | | 22,6 | | | | |
| 14 | V_{25} | | | 100 | | | 98,6 | 1,4 | |
| | V_{-80} | | | | | | | | |
| | V_{-190} | 3,4 | 89,2 | | 7,4 | | | | |
| 15 | V_{25} | | | | | 1,8 | 96,2 | | 2 |

^a Номера опытов те же, что и в табл. 124.

кислота. В том случае, если бы влажная щелочь (опыт 15) вызывала деацетилирование, в этой фракции была бы замечена вода. Отсутствие воды является достаточно убедительным доказательством того, что в условиях приготовления образцов деацетилирования их не происходит.

В состав смолы, очевидно, не входит ацетат левоглюкозана, поскольку, как было показано, эта смола нерастворима в четыреххлористом углероде, тогда как ацетат левоглюкозана растворим в нем. Смолу экстрагировали четыреххлористым углеродом и анали-

зировали экстракт методом ИКС; ацетат левоглюкозана при этом обнаружен не был.

Окисленная целлюлоза при нагревании вначале теряет вес с очень большой скоростью даже при сравнительно низкой температуре. Однако скорость деструкции быстро замедляется, поэтому для полной ее деструкции необходимо поднимать температуру несколько выше. Результаты изучения пиролиза образцов окисленной целлюлозы приведены в табл. 126. В сериях 1, 2 и 3 опыты про-

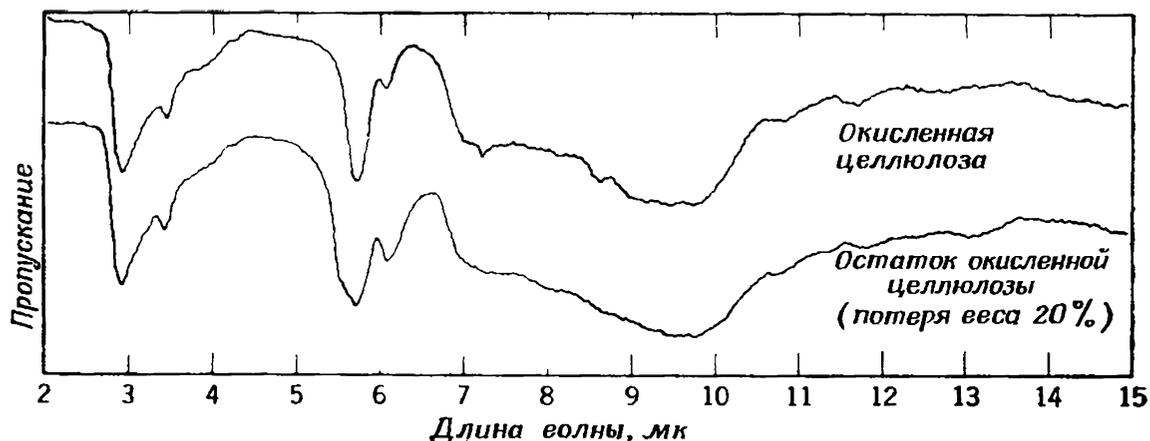
ТАБЛИЦА 126

Летучие фракции, образующиеся при пиролизе окисленной целлюлозы [2]

| № опыта | Температура пиролиза, °С | Вес образца, мг | Продолжительность, мин | | Количество летучих, % | | Содержание летучих фракций, % от суммы летучих | | | |
|---------|--------------------------|-----------------|------------------------|-----------|-----------------------|-----------|--|-----------------|------------------|-------------------|
| | | | каждой стадии | суммарная | на каждой стадии | суммарное | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₈₀ | V ₋₁₉₀ |
| 1а | 180 | 55,3 | 5 | 5 | 4,7 | 4,7 | 6,6 | 67,2 | 25,1 | 1,1 |
| 1б | 180 | | 19 | 24 | 7,8 | 12,5 | 3,9 | 54,3 | 40,5 | 1,3 |
| 1в | 180 | | 51 | 75 | 6,2 | 18,7 | 4,8 | 57,4 | 35,7 | 2,1 |
| 2а | 180 | 48,5 | 120 | 120 | 20,3 | — | — | — | — | — |
| 2б | 211 | | 11 | 131 | 6,8 | 27,1 | 4,6 | 55,3 | 37,7 | 2,4 |
| 2в | 211 | | 93 | 224 | 6,6 | 33,7 | 6,4 | 49,3 | 40,4 | 3,9 |
| 2г | 240 | | 45 | 269 | 6,9 | 40,6 | 8,0 | 41,3 | 44,2 | 6,5 |
| 2д | 270 | | 35 | 304 | 7,2 | 47,8 | 8,4 | 36,2 | 46,1 | 9,3 |
| 2е | 300 | | 36 | 340 | 5,9 | 53,7 | 7,5 | 30,2 | 46,1 | 16,2 |
| 2ж | 331 | | 57 | 397 | 5,0 | 58,7 | 9,9 | 25,3 | 40,0 | 24,8 |
| 3а | 200 | 4,5 | 44 | 44 | 29,8 | 29,8 | 8,3 | 53,0 | 35,6 | 3,1 |
| 3б | 280 | | 98 | 142 | 26,2 | 56,0 | 13,0 | 29,2 | 51,3 | 6,5 |
| 4 | 25—407 | 6,1 | 132 | 132 | 66,1 | 66,1 | 4,0 | 38,5 | 51,5 | 6,0 |

водились по стадиям, опыт 4 проводился в одну стадию: образец нагревали в течение 132 мин от комнатной температуры до 407°. В отличие от хлопковой целлюлозы и триацетата целлюлозы выход смолы при пиролизе окисленной целлюлозы был очень маленький. ИК-спектры окисленной целлюлозы и остатка после 20%-ной потери веса показаны на рис. 99. Как видно из рисунка, между этими спектрами наблюдается большое сходство.

В табл. 127 приведены результаты масс-спектрометрического анализа более летучих фракций, образующихся при пиролизе окисленной целлюлозы. Продуктами пиролиза в основном являются H₂O, CO₂ и CO, что говорит о полном разрушении целлюлозных



Р и с. 99. ИК-спектры окисленной целлюлозы и ее остатка (при потере веса $> 20\%$) [2].

колец. Средний молекулярный вес смолы, определенный методом микрокриоскопии в феноле, равен 157.

Рассматриваемый ниже механизм термической деструкции целлюлозы предусматривает две основные стадии деструкции: дегидратацию и последующий разрыв связей С — О в кольцах или между

ТАБЛИЦА 127

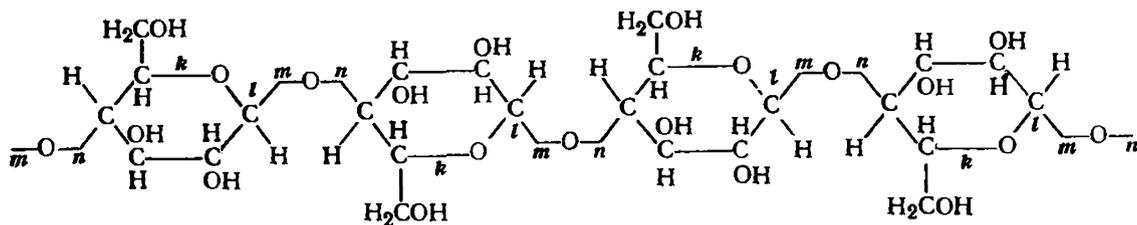
Масс-спектрометрический анализ летучих фракций, образующихся при пиролизе окисленной целлюлозы [2]

| № опыта ^а | Фракция | Состав фракций, мол. % | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|----------------------|-------|
| | | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | CH ₂ O | CH ₃ OH | CH ₃ CHO | CH ₃ COOH | HCOOH |
| 1а | V ₂₅ | | | | 98,4 | 1,2 | 0,4 | | | |
| | V ₋₈₀ | | | 100 | | | | | | |
| | V ₋₁₉₀ | | | | | | | | | |
| 4 | V ₂₅ | | | | 91,7 | | 1,2 | 1,9 | 3,8 | Следы |
| | V ₋₈₀ | | | 100 | | | | | | |
| | V ₋₁₉₀ | 0,7 | 99,3 | | | | | | | |

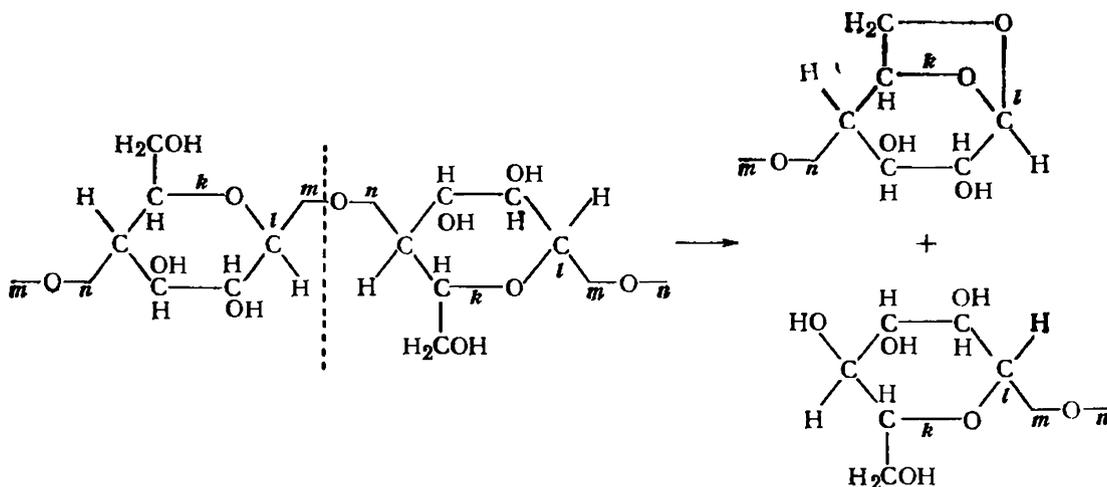
^а Номера опытов те же, что и в табл. 126.

ними. Связи С — О слабее, чем связи С — С и, следовательно, более вероятно, что разрыв идет именно по этим связям. Разрывы связей С — О в кольцах, обозначенные в структурной формуле целлюлозы буквами *k* и *l*, приводят к расщеплению кольца с выделе-

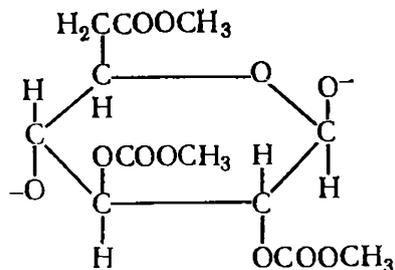
нием CO_2 , CO и H_2O . Разрыв внешних связей C — O (буквы *m* и *n*)



приводит к образованию одного левоглюкозанового конца и одного гидроксильного конца.



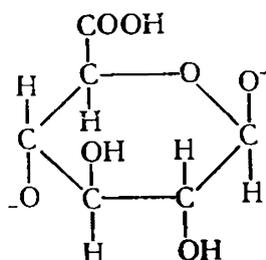
Можно предположить, что осколки цепи, содержащие более чем одно целлюлозное кольцо, термически неустойчивы. Поэтому в случае разрыва по связи, отстоящей на одно кольцо от левоглюкозанового или гидроксильного конца цепи, выделяется лишь мономер в форме левоглюкозана.



Образование уксусной кислоты, CO_2 , CO и т. п. при пиролизе триацетата целлюлозы (см. табл. 125) можно объяснить разрывом связей C — O внутри или вне кольца целлюлозы. Отсутствие в продуктах деструкции соединений типа мономера, очевидно, обуслов-

лено тем, что первичный спирт, участвующий в реакции образования левоглюкозана, находится не в свободном виде, а в виде эфира.

Окисленная целлюлоза пиролизуется очень быстро даже при



весьма невысоких температурах. Очевидно, окисление первичной спиртовой группы приводит к ослаблению всего кольца, поэтому продуктами деструкции в основном являются H_2O , CO_2 , CO и лишь незначительное количество смолы. Следовательно, из-за пространственных затруднений между атомами углерода 1 и 6, возникающих в результате этерификации первичного спирта, образование левоглюкозана исключено. Окисление первичной спиртовой группы не только обуславливает возникновение стерических затруднений, но и приводит к ослаблению кольца целлюлозы в целом.

В табл. 128 приведены результаты, полученные при проведении пиролиза хлопковой целлюлозы и триацетата целлюлозы в среде азота при атмосферном давлении и в вакууме. Пиролиз хлопковой целлюлозы проводился по стадиям, пиролиз триацетата целлюлозы — в одну стадию.

Выход фракции $V_{\text{пир}}$ при проведении пиролиза в среде азота был значительно ниже. Это можно объяснить следующим образом: молекулы испаряющейся смолы в этом случае дольше пребывают в горячей зоне и подвергаются вторичным превращениям; в результате за счет фракции $V_{\text{пир}}$ увеличивается выход фракций V_{25} , V_{-80} и V_{-190} .

Кинетику термической деструкции целлюлозных материалов изучали в вакууме [1, 2] по потере веса с использованием пружинных весов. Условия опытов по изучению деструкции хлопка, гидроцеллюлозы и вискозного шелка, а также хлопка и вискозного шелка, пропитанных солями, представлены в табл. 129. На рис. 100, 101 и 102 показаны кинетические кривые зависимости скорости разложения хлопка, гидроцеллюлозы и вискозного шелка соответственно в процентах потери веса в минуту от процента летучих. Легко заметить сходство в формах кривых скорости, приведенных на всех трех рисунках. Во всех случаях вначале скорость постепенно увеличивалась до максимума при приблизительно 18—25%-ной потере веса, а затем начинала линейно убывать, приближаясь к нулю при примерно 70—80%-ной потере веса. Точка, в которой

ТАБЛИЦА 128

Летучие фракции, образующиеся при пиролизе в вакууме и азоте хлопковой целлюлозы и триацетата целлюлозы [2]

| Вес образца, мг | Температура пиролиза, °С | Продолжительность, мин | | Количество летучих, % | | Содержание летучих фракций, % от суммы летучих | | | |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------|-----------------------|-----------|---|-----------------|------------------|-------------------|
| | | каждой стадии | суммарная | на каждой стадии | суммарное | V _{пир} | V ₂₅ | V ₋₈₀ | V ₋₁₉₀ |

Хлопковая целлюлоза (в вакууме)

| | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|-----|-----|
| 83,3 | 280 | 96 | 96 | 10,3 | 10,3 | 49,0 | 40,7 | 7,4 | 2,9 |
| 83,3 | 280 | 153 | 249 | 25,0 | 35,3 | 60,3 | 32,0 | 5,9 | 1,8 |
| 83,3 | 280 | 77 | 326 | 9,8 | 45,1 | 62,5 | 30,2 | 5,6 | 1,7 |

Хлопковая целлюлоза (в азоте)

| | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|
| 48,2 | 280 | 96 | 96 | 10,7 | 10,7 | 20,4 | 63,3 | 11,8 | 4,5 |
| 48,2 | 280 | 153 | 249 | 23,6 | 34,3 | 17,6 | 65,5 | 13,0 | 3,9 |
| 48,2 | 280 | 77 | 326 | 9,3 | 43,6 | 6,1 | 71,0 | 17,6 | 5,3 |

Триацетат целлюлозы (в вакууме)

| | | | | | | | | | |
|------|-----|----|---|------|---|------|------|-----|-----|
| 43,2 | 310 | 56 | — | 33,1 | — | 44,8 | 47,5 | 4,4 | 3,3 |
|------|-----|----|---|------|---|------|------|-----|-----|

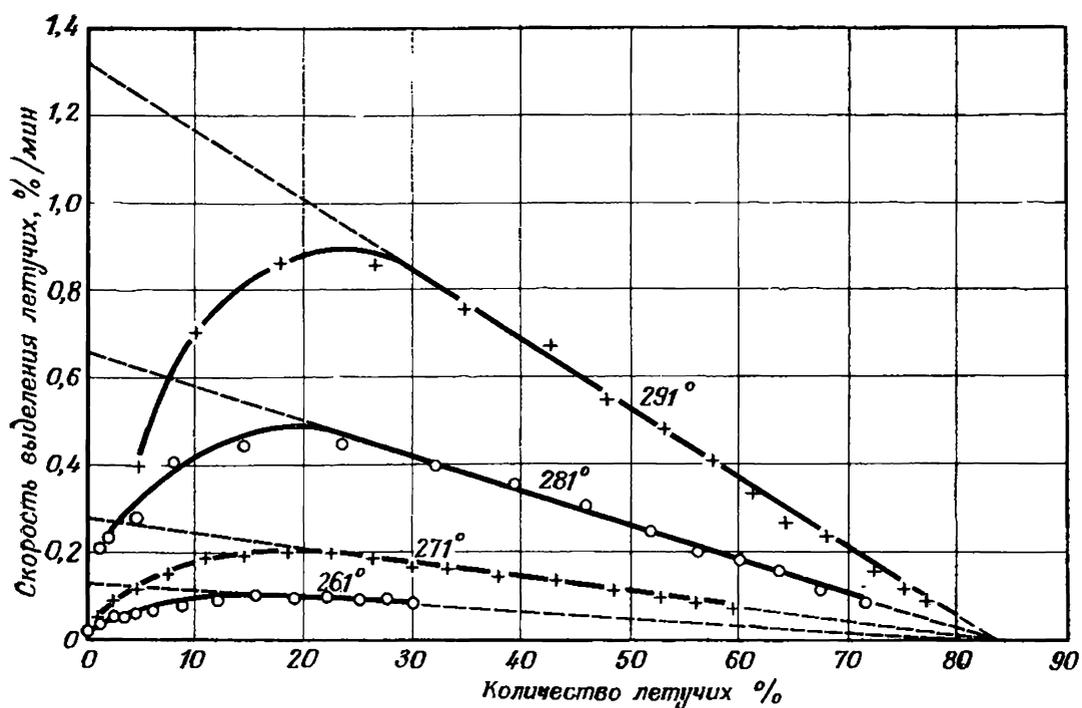
Триацетат целлюлозы (в азоте)

ТАБЛИЦА 129

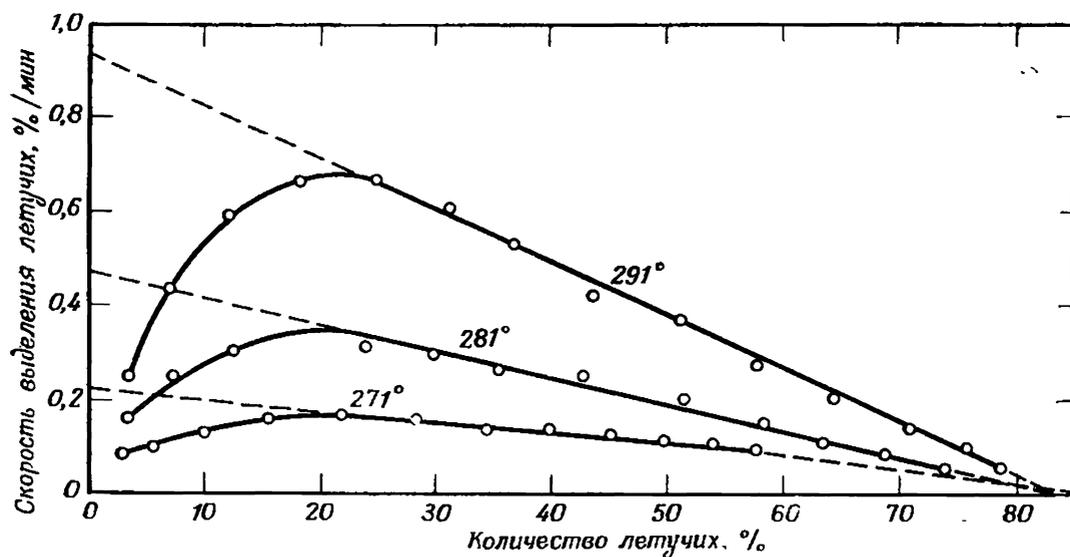
Скорости термической деструкции различных целлюлозных материалов [1]

| Температура пиролиза, °С | Продолжи- тельность опыта, мин | Потеря веса ^а , % | Кажущаяся начальная скорость дест- рукции, %/мин | Конечная точка карбо- низации, % | Энергия ак- тивации, ккал/моль |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| Хлопок | | | | | |
| 261 | 440 | 32 | 0,13 | 79 | 50 |
| 271 | 450 | 61 | 0,28 | 81 | |
| 281 | 290 | 73 | 0,65 | 82 | |
| 291 | 190 | 78 | 1,34 | 83 | |
| Гидроцеллюлоза | | | | | |
| 271 | 460 | 60 | 0,22 | 82 | 47 |
| 281 | 460 | 76 | 0,47 | 82 | |
| 291 | 290 | 80 | 0,94 | 83 | |
| Вискозный шелк | | | | | |
| 251 | 460 | 27 | 0,09 | 51 | 49 |
| 261 | 440 | 46 | 0,20 | 64 | |
| 271 | 360 | 62 | 0,45 | 69 | |
| 281 | 240 | 67 | 0,94 | 71 | |
| Хлопок, пропитанный Na ₂ CO ₃ (9%) | | | | | |
| 241 | 340 | 46 | 0,51 | 49 | 19 |
| 251 | 360 | 52 | 0,72 | 54 | |
| 261 | 260 | 54 | 0,98 | 56 | |
| 271 | 180 | 57 | 1,34 | 57 | |
| Вискозный шелк, пропитанный Na ₂ CO ₃ (9%) | | | | | |
| 231 | | 41 | 0,55 | 42 | 30 |
| 241 | | 45 | 0,99 | 46 | |
| 251 | | 48 | 1,61 | 50 | |
| 261 | | 51 | 2,84 | 52 | |
| Хлопок, пропитанный NaCl (9%) | | | | | |
| 241 | | 51 | 0,56 | 55 | 35 |
| 251 | | 56 | 1,18 | 57 | |
| 261 | | 59 | 2,18 | 60 | |
| 271 | | 64 | 3,40 | 64 | |

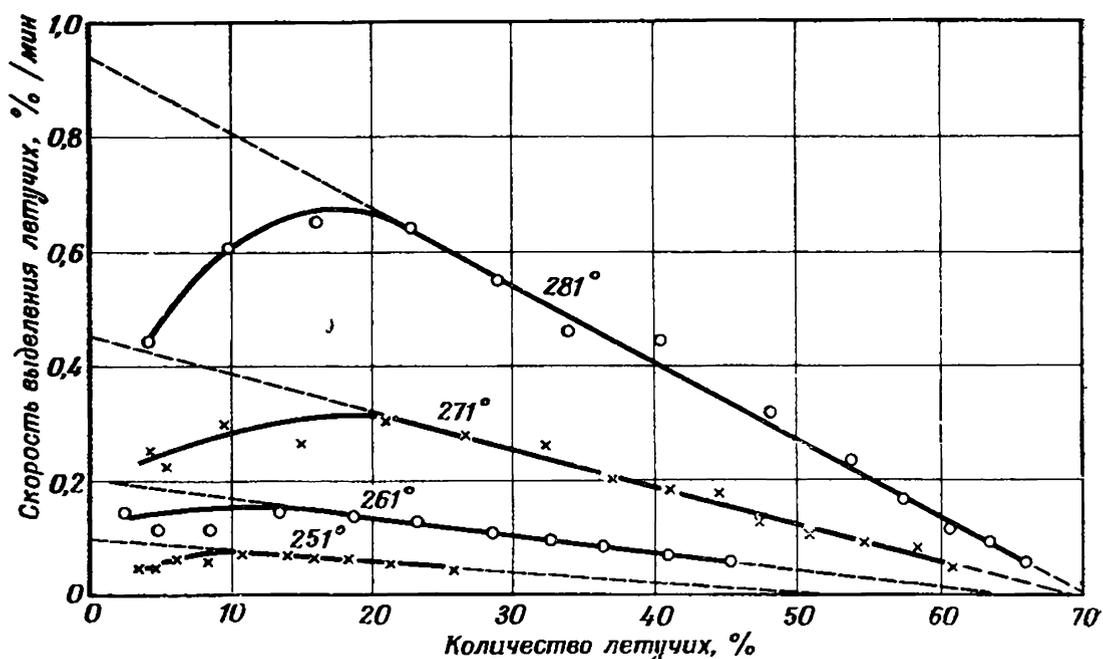
^а В процентах от веса сухой целлюлозы.



Р и с. 100. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции хлопка от количества летучих [1].



Р и с. 101. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции гидроцеллюлозы от количества летучих [1].

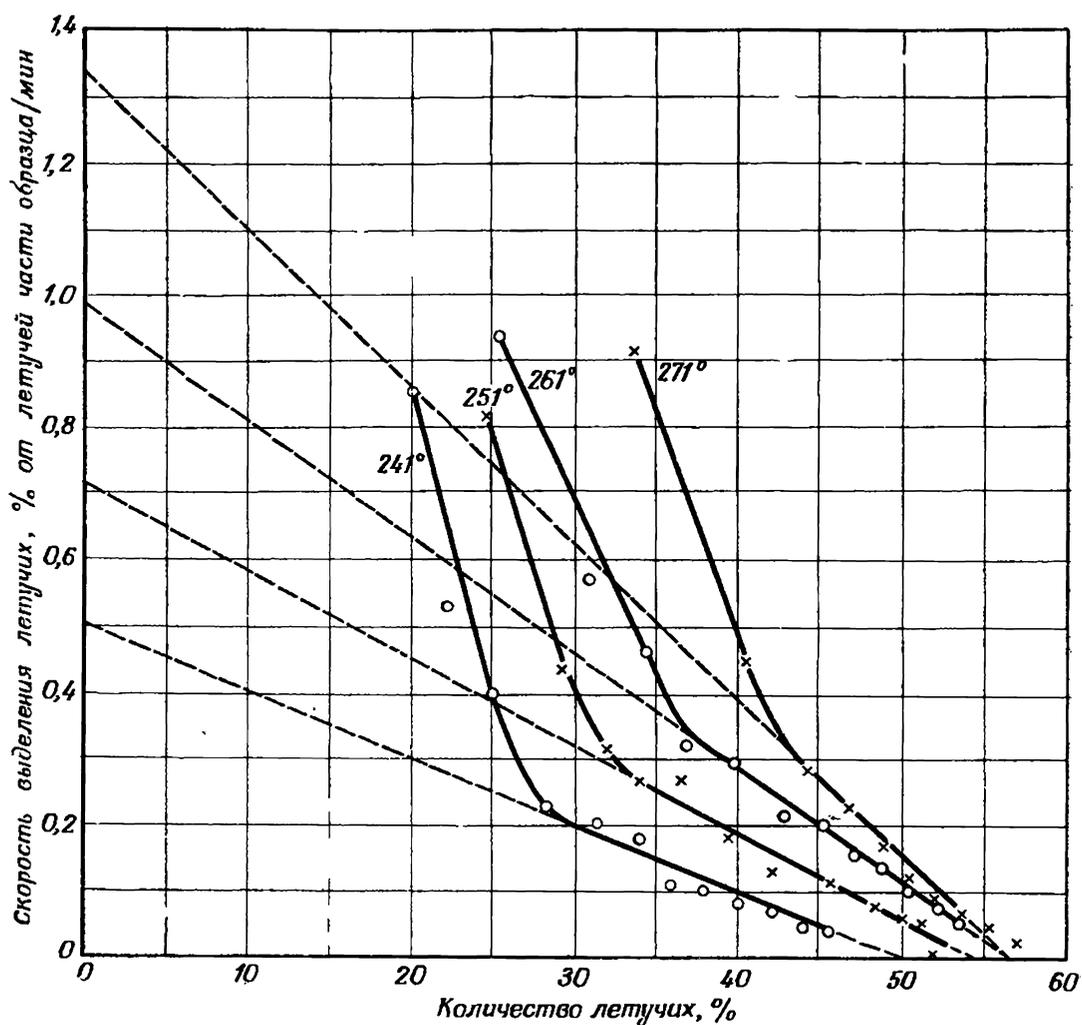


Р и с. 102. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции вискозного шелка от количества летучих [1].

кривая скорости пересекает ось абсцисс, характеризует конечную точку карбонизации при данной температуре. Начальные скорости были получены экстраполяцией линейной части кривых до оси ординат. Для определения энергии активации были построены кривые зависимости логарифма начальных скоростей от обратной абсолютной температуры. Условия опытов, в которых определялись скорости, конечные точки карбонизации и энергии активации приведены в табл. 129.

Скорости деструкции хлопка и вискозного шелка, пропитанных содой, показаны на рис. 103 и 104. На этих рисунках кривые построены не в виде зависимости от веса исходных образцов, а в виде зависимости от летучей части образцов, т. е. от веса образцов за вычетом карбонизованного остатка. Это сделано потому, что в данных случаях карбонизация наступает очень рано. Кривые, приведенные на рис. 103 и 104, сходны с аналогичными кривыми, полученными для чистой целлюлозы, за исключением того, что в начале деструкции скорости были очень большими и на кривых не наблюдается максимума.

Результаты изучения кинетики деструкции фортизана и триацетата целлюлозы представлены в табл. 130 и на рис. 105 и 106 соответственно. В целом по термическим свойствам эти полимеры лишь незначительно отличаются от всех других целлюлозных материалов, не содержащих добавок. На кривых скорости также имеются максимум и конечные точки карбонизации.



Р и с. 103. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции хлопка, пропитанного Na_2CO_3 , от величины (%) остатка [1].

Установить скорости деструкции окисленной целлюлозы по методу определения потери веса на пружинных термовесах не удалось из-за очень высокой вначале потери веса. Скорости деструкции были определены по данным табл. 126 делением потери веса на каждой стадии опыта на продолжительность соответствующей стадии. На рис. 107 приведены скорости, вычисленные подобным образом; очевидно, экстраполяция таких кривых для определения надежных величин начальных скоростей невозможна.

Для сравнения термической стабильности различных целлюлозных материалов (за исключением окисленной целлюлозы) в табл. 131 приведены скорости при одной выбранной температуре (281°).

Беркович-Маттук и Ногучи [5] исследовали деструкцию чистой ткани на основе хлопковой целлюлозы и ткани, обработанной

ТАБЛИЦА 130

Кинетические данные по термической деструкции фортизана и триацетата целлюлозы [2]

| Температура пиролиза, °С | Кажущаяся начальная скорость деструкции, %/мин | Конечная точка карбонизации, % | Энергия активации, ккал/моль |
|--------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|
| Фортизан | | | |
| 271 | 0,35 | — | |
| 276 | 0,49 | — | |
| 281 | 0,69 | 78 | |
| 286 | 1,00 | 80 | 46 |
| Триацетат целлюлозы | | | |
| 283 | 0,37 | 80 | |
| 288 | 0,51 | 80 | |
| 296 | 0,87 | 82 | |
| 301 | 1,21 | 80 | |
| 306 | 1,66 | 82 | 45 |

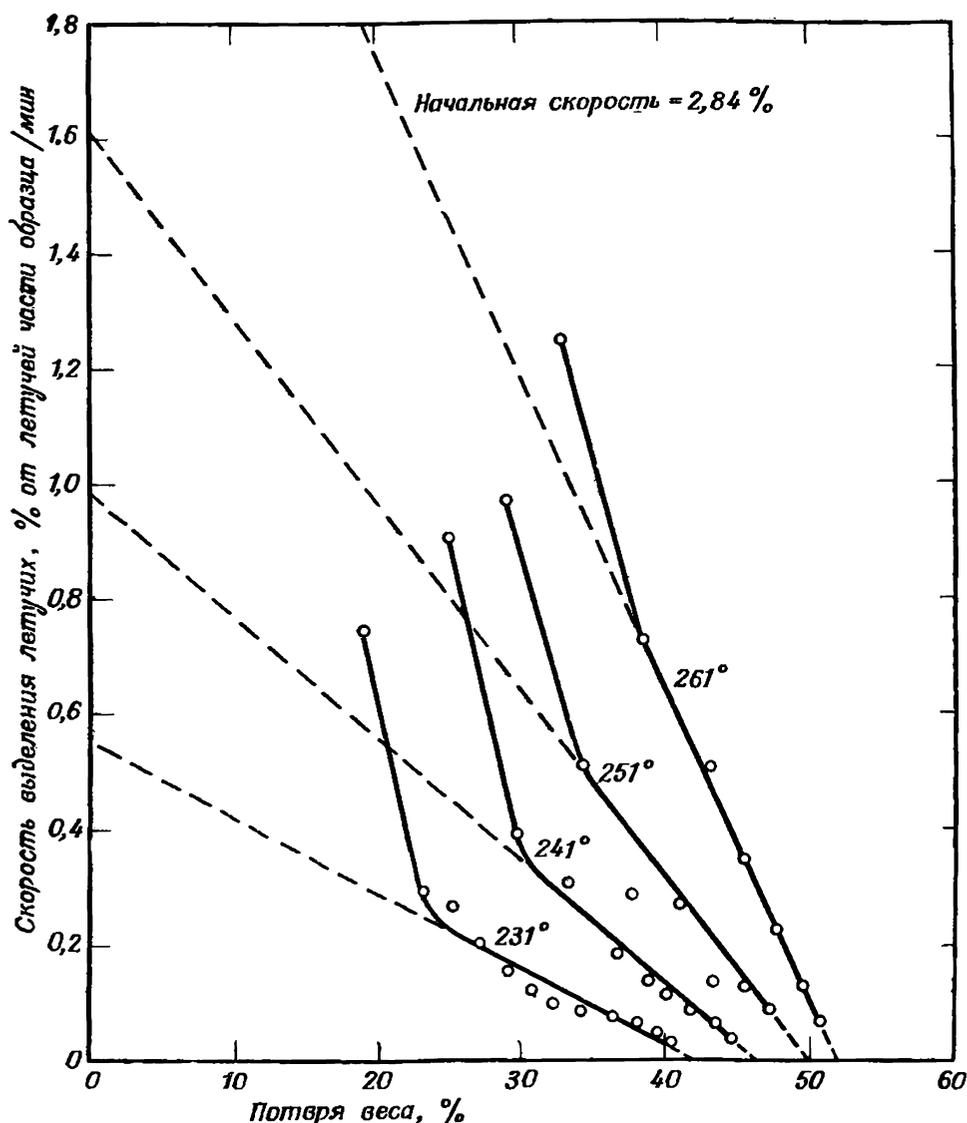
ТАБЛИЦА 131

Сравнительная термостабильность целлюлозных материалов

| Целлюлоза | Скорость деструкции при 281°, %/мин |
|--|-------------------------------------|
| Хлопок | 0,65 |
| Гидроцеллюлоза | 0,47 |
| Вискозный шелк | 0,94 |
| Хлопок, пропитанный Na ₂ CO ₃ (9%) | 1,74 ^a |
| Хлопок, пропитанный NaCl (9%) | 5,30 ^a |
| Вискозный шелк, пропитанный Na ₂ CO ₃ (9%) | 8,20 ^a |
| Фортизан | 0,69 |
| Триацетат целлюлозы | 0,30 |

^a Найдена экстраполяцией.

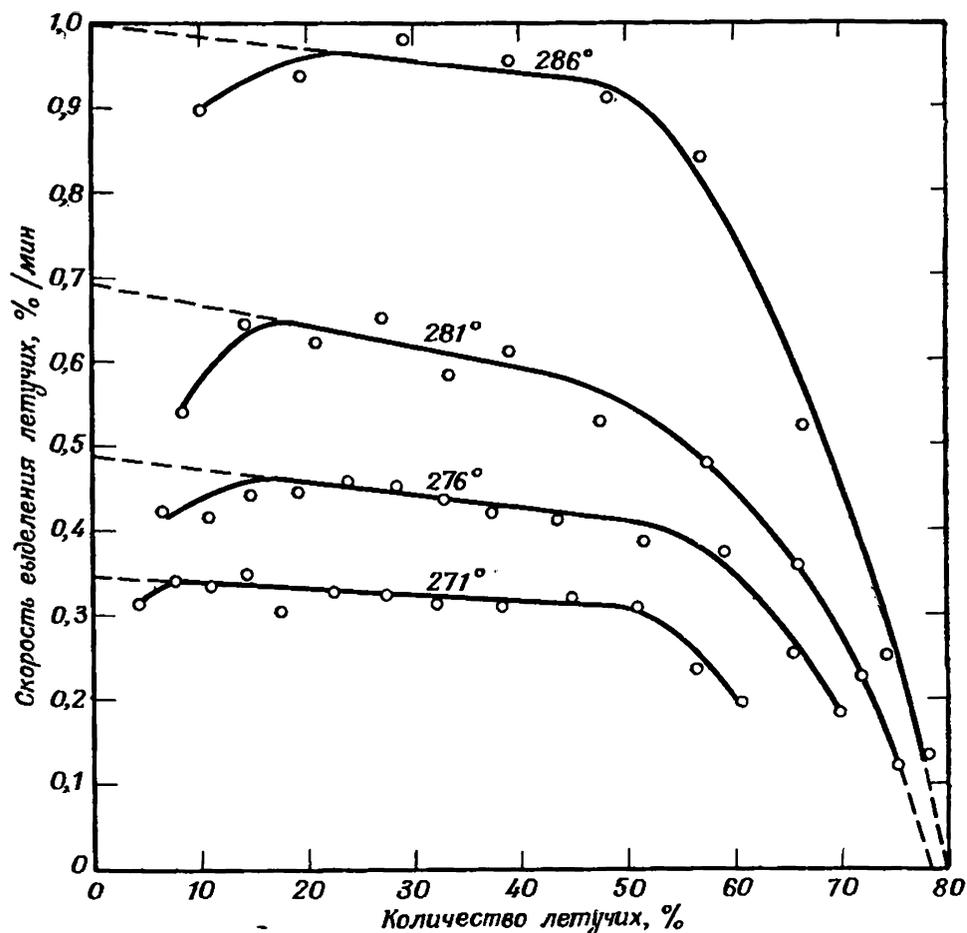
замедлителями горения. Опыты проводились в атмосфере гелия в условиях флэш-пиролиза при мощности теплового потока, создаваемого дугой графитовых стержней, 5—25 ккал/см²/сек в течение 1 сек. Газообразные продукты деструкции собирали и делили на



Р и с. 104. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции вискозного шелка, пропитанного Na_2CO_3 , от величины (%) остатка [1].

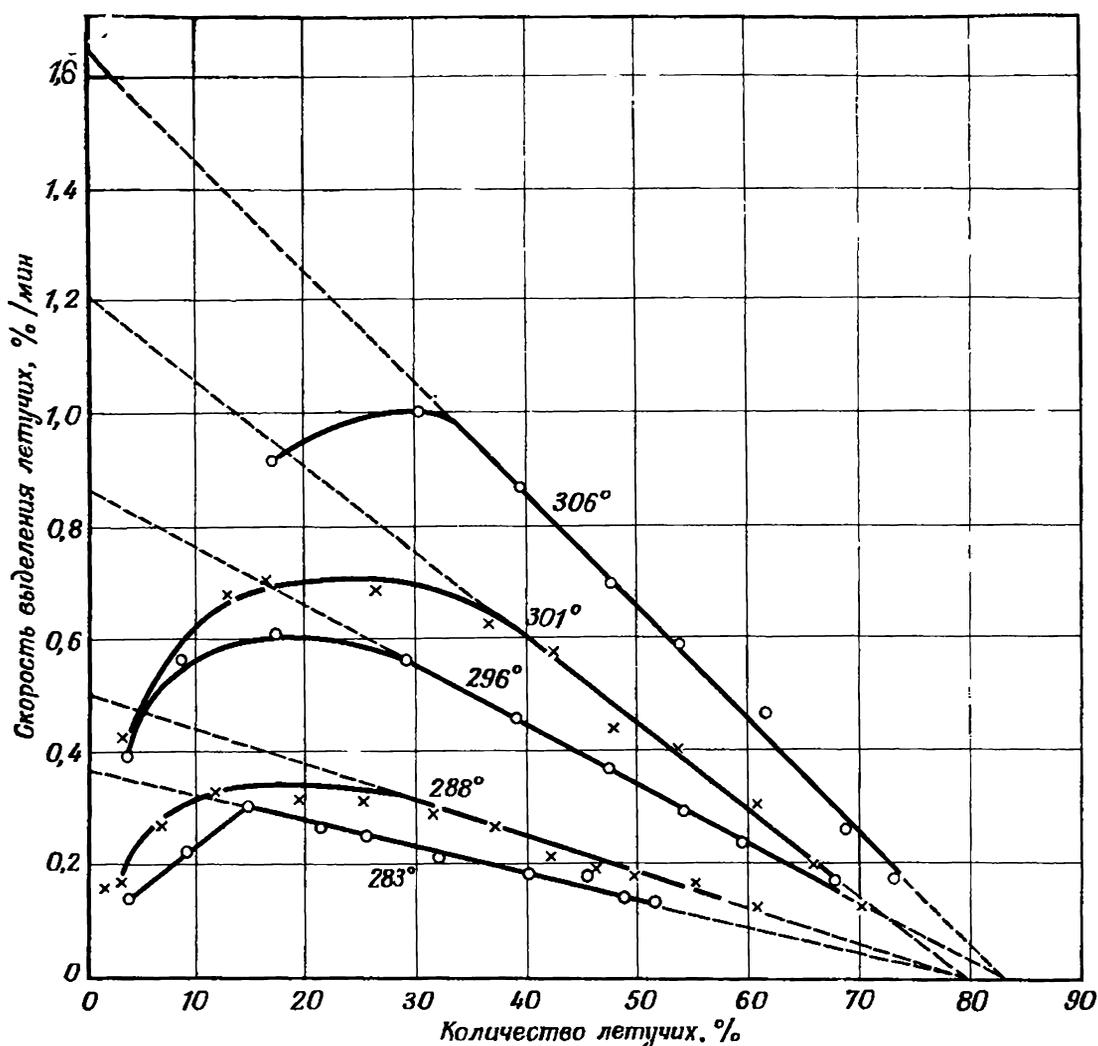
фракции подобно тому, как это было сделано в работах Национального бюро стандартов США. Фракции $V_{-190} + V_{-80}$, состоящие из газов, не конденсирующихся при -80° , непосредственно направлялись из реакционной камеры в хроматограф. Как в случае обработанных, так и необработанных образцов, фракция $V_{-190} + V_{-80}$ состоит из CO , CO_2 , CH_4 и C_2H_4 . Эти газы составляют $\sim 5\%$ от суммы летучих продуктов при мощности потока $5 \text{ кал/см}^2/\text{сек}$ и 18% при мощности потока $18\text{--}20 \text{ кал/см}^2/\text{сек}$.

Фракцию V_{25} , летучую при комнатной температуре и конденсирующуюся при -80° , анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Было показано, что она состоит из двенадцати



Р и с. 105. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции фортизана от количества летучих [2].

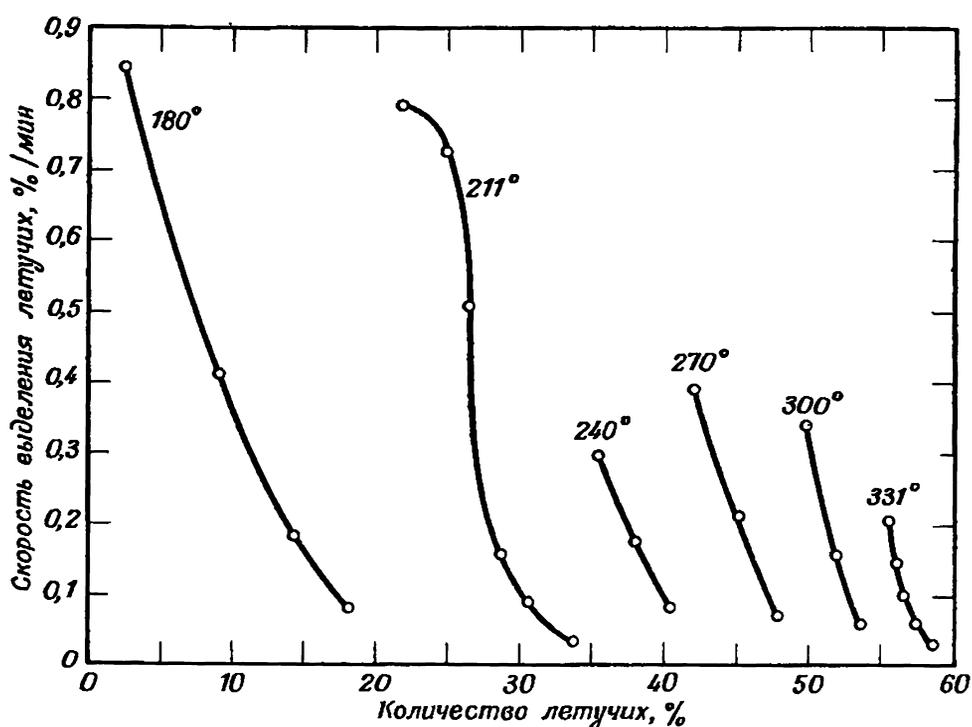
полярных органических веществ, идентифицированных по температурам кипения. Выход V_{25} при пиролизе обработанных образцов в 20 раз превышал выход той же фракции, полученной при пиролизе необработанных образцов. Фракция $V_{\text{пир}}$ конденсировалась на дне пиролитической ячейки и, следовательно, содержала продукты, летучие с поверхности образца, но не при комнатной температуре. Методом инфракрасной спектроскопии было показано, что она состоит из левоглюкозана и неидентифицированного карбонильного соединения. Оценку остаточной смолы проводили по потере веса и площади горения. Оказалось, что вес ее во всех опытах был обратно пропорционален мощности потока. Обработанная ткань давала больше смолы, чем необработанная. Сравнение результатов пиролиза в условиях высокого теплового потока ($5-25 \text{ кал/см}^2/\text{сек}$) при экспозиции 1 сек с результатами, полученными при пиролизе хлопковой целлюлозы при $200-400^\circ$ в течение 9—60 мин, не показывает наличия существенной качественной разницы между ними.



Р и с. 106. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции триацетата целлюлозы от количества летучих [2].

Швенкер и Бек [6] применили метод газо-жидкостной хроматографии для анализа составных частей пиролизата хлопка. Очищенный хлопок нагревали при 110° для удаления сорбированной влаги, а затем нагревали со скоростью $15^{\circ}/\text{мин}$ до 375° на воздухе или в очищенном азоте. Летучие продукты собирались при -80° . Небольшие количества смолистых продуктов были также собраны и впрыснуты в газовый хроматограф.

В другой серии опытов образцы хлопка по 10 мг подвергались пиролизу в течение $10\text{--}20 \text{ сек}$ внутри инъекционной части хроматографа на раскаленной петле из нихромовой проволоки; газообразные продукты анализировались на хроматографе. Наилучшие результаты при разделении продуктов пиролиза целлюлозы были достигнуты в случае использования колонок, наполненных на 3--



Р и с. 107. Зависимость скорости выделения летучих при деструкции окисленной (NO_2) целлюлозы от количества летучих [2].

10% полярной жидкой фазой (полиэтиленгликоль) на твердом носителе (перфторуглероды).

Было найдено по крайней мере 37 соединений. Кроме CO , CO_2 , левоглюкозана и H_2O , обнаруженных в больших количествах, среди продуктов деструкции были низкомолекулярные альдегиды, кетоны и органические кислоты. Количество многих из них было весьма незначительно. Некоторые из этих соединений были идентифицированы (табл. 132). Хроматограммы летучих продуктов, полу-

ТАБЛИЦА 132

Хроматографический анализ пиролизата хлопковой целлюлозы [6]

| Компоненты | Идентификация ^а |
|---|----------------------------|
| Летучие газы: CO , CO_2 | Д |
| Формальдегид | Д |
| Ацетальдегид | Д |
| Акролеин | Д |
| Пропионовый альдегид | Д |

Продолжение

| Компоненты | Идентификация ^а |
|---------------------|----------------------------|
| Масляный альдегид | П |
| Глиоксаль | Д |
| Фурфурол | Д |
| 5-Оксиметилфурфурол | Д |
| Ацетон | Д |
| Метилэтилкетон | Д |
| Метанол | П |
| Муравьиная кислота | П |
| Уксусная кислота | Д |
| Молочная кислота | Д |
| Вода | Д |
| Левоглюкозан | П |

^а Д — доказано; П — предполагается на основании предварительных анализов.

ченных в результате пиролиза хлопка в окислительной или нейтральной атмосфере при различных скоростях деструкции, оказались идентичными. Это свидетельствует о том, что в основе деструкции целлюлозы лежит термическая, а не термоокислительная деструкция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., J. Research Nat'l. Bur. Standards, **56**, 343 (1956).
2. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., J. Research Nat'l. Bur. Standards, **60**, 343 (1958).
3. Schwenker R. F., Pacsu R., Ind. Eng. Chem., **2**, № 1, 83 (1957).
4. Holmes F. R., Shaw C. J. G., J. Appl. Chem., **11**, 210 (1961).
5. Berkowitz-Mattuck J. B., Noguchi T., J. Appl. Polymer Sci., **7**, 709 (1963).
6. Schwenker R. F., Jr., Beck L. R., J. Polymer Sci., Symposia, Part C, № 2, 331 (1963).

ХIII. ПОЛИАМИДЫ: НАЙЛОН-6, НАЙЛОН-6,6 И НАЙЛОН-6,10

Среди полиамидов особо важное место занимают различные нейлоны — первые синтетические полимеры, широко применяющиеся для получения волокон. Впервые нейлон был синтезирован Карозерсом [1] в тридцатых годах, а уже несколько лет спустя было налажено производство волокон и тканей на его основе. В ряду нейлонов следует выделить наиболее известные нейлон-6,6, нейлон-6 (называемый также перлоном L) и нейлон 6,10¹.

Изучение термической деструкции нейлонов проводится уже в течение ряда лет. Так, Тейлор [2] в 1947 г. сообщил, что в ходе реакции поликонденсации нейлон выделяет, помимо CO₂, аммиак. Он предположил, что выделение этих продуктов обусловлено побочными реакциями. В 1951 г. Ачхаммер с сотр. [3] изучал пиролиз различных гомополимеров и смеси нейлона-6, нейлона-6,6 и нейлона-6,10 при 400° в вакууме. Несколько позднее Штраус и Уолл [4] исследовали относительную термостабильность нейлонов, химическую природу продуктов их деструкции, скорости и энергии активации деструктивных процессов.

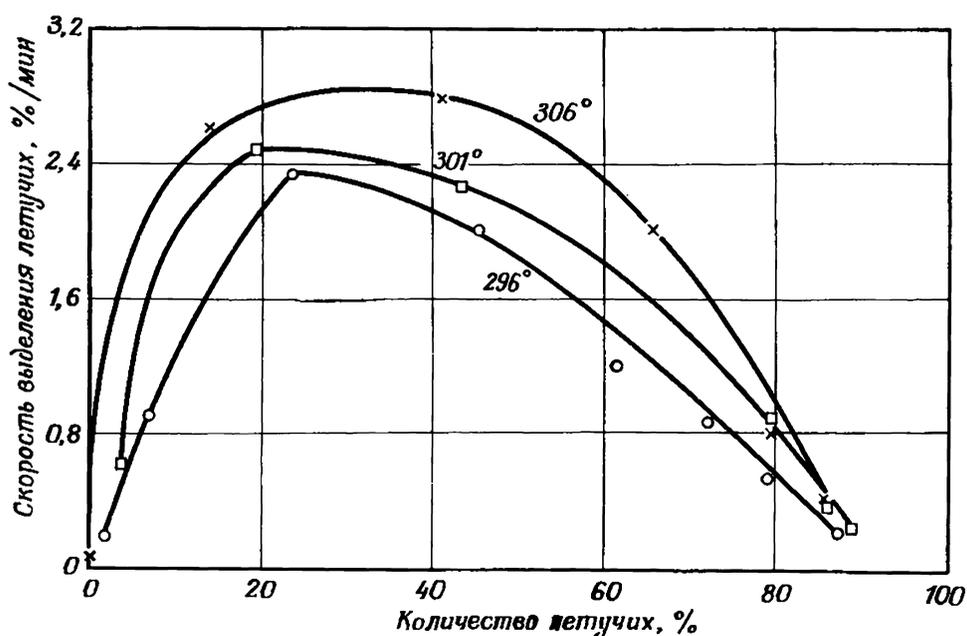
В этих работах были исследованы [3, 4]:

- I. Смесь равных количеств нейлона-6,6 и нейлона-6.
- II. Смесь нейлона-6,6 и нейлона-6, взятых в отношении 60 : 40.
- III. Смесь нейлона-6,6, нейлона-6,10 и нейлона-6, взятых в отношении 60 : 20 : 20.
- IV. Нейлон-6, молекулярный вес 30 000.
- V. Нейлон-6, молекулярный вес 60 000.
- VI. Нейлон-6,10.

Молекулярный вес полимеров III и IV определяли вискозиметрически в муравьиной кислоте.

В работе Ачхаммера с сотр. [3] пиролиз проводили в аппаратуре дюаровского типа, описанной в гл. II. Образцы весом ~40 мг предварительно прогревали в течение 2 час в вакууме при 50°, а затем подвергали пиролизу в течение 30 мин. Летучие продукты собирали в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом, разделяли

¹ Выпускаемые в Советском Союзе полиамиды носят названия: анид (нейлон-6,6), капрон (нейлон-6).— *Прим. ред.*



Р и с. 108. Зависимость скорости выделения летучих при пиролизе сополимера наилона-6,6 и наилона-6 (50 : 50) от количества летучих [4].

на фракции и анализировали на масс-спектрометре. В продуктах деструкции были обнаружены (в порядке уменьшения выхода): CO_2 , H_2O , циклопентанон, углеводороды от С до C_6 и CO . Азотсодержащие продукты отсутствовали.

Штраус и Уолл [4] проводили пиролиз в вакууме, используя молекулярный куб, показанный на рис. 3. Образцы весом от 20 до 50 мг нагревали в течение 30 мин при 400° . Летучие продукты разделяли на фракции и анализировали на масс-спектрометре. Результаты анализа фракции V_{25} приведены в табл. 133. Анализ газообразной фракции V_{-190} , количество которой составляло менее 0,1% от суммы летучих, показал, что она состоит из H_2 , CH_4 и CO . Тяжелая фракция $V_{\text{пир}}$, летучая при температуре пиролиза, также собиралась, но не анализировалась. Как видно из табл. 133, вес этой фракции составлял 90—99% от веса образца.

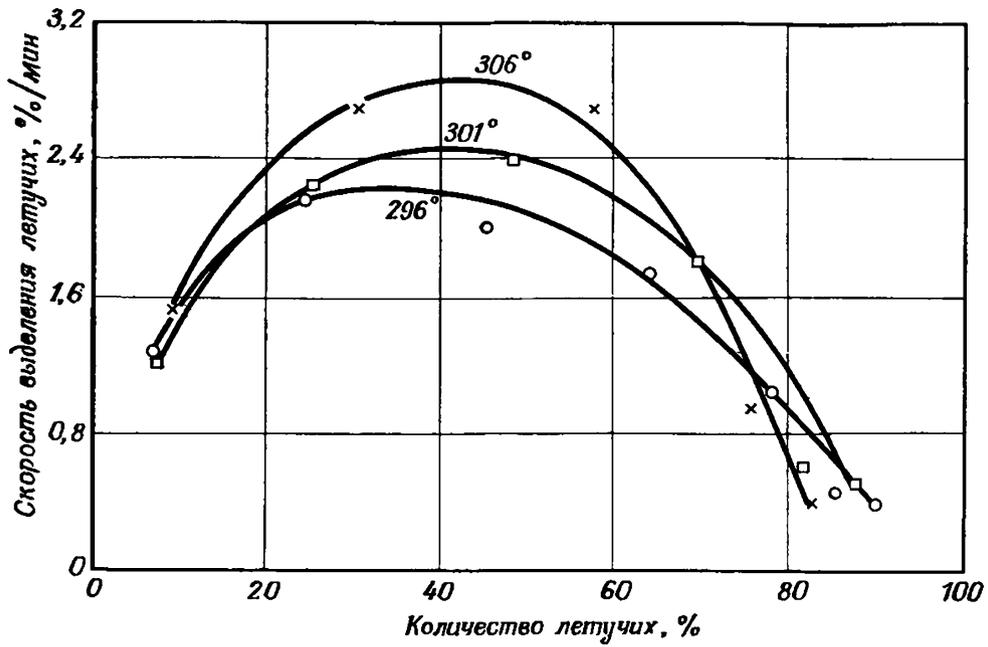
Скорости термической деструкции ряда наилонов изучались [4] при различных температурах на пружинных термовесах, описанных в гл. II. Полученные результаты показаны графически на рис. 108—112 в виде зависимости скорости деструкции (в процентах от веса образца в минуту) от количества летучих (в процентах) соответственно для полимеров I—V. При рассмотрении этих кривых обращает на себя внимание высокая скорость на начальной стадии деструкции примерно до максимума, наблюдаемого при выделении 20—40% летучих. После этого максимума скорость постепенно нелинейно уменьшается. Для вычисления энергии активации реак-

ТАБЛИЦА 133
Масс-спектрометрический анализ фракции V₂₅ [4] ^а

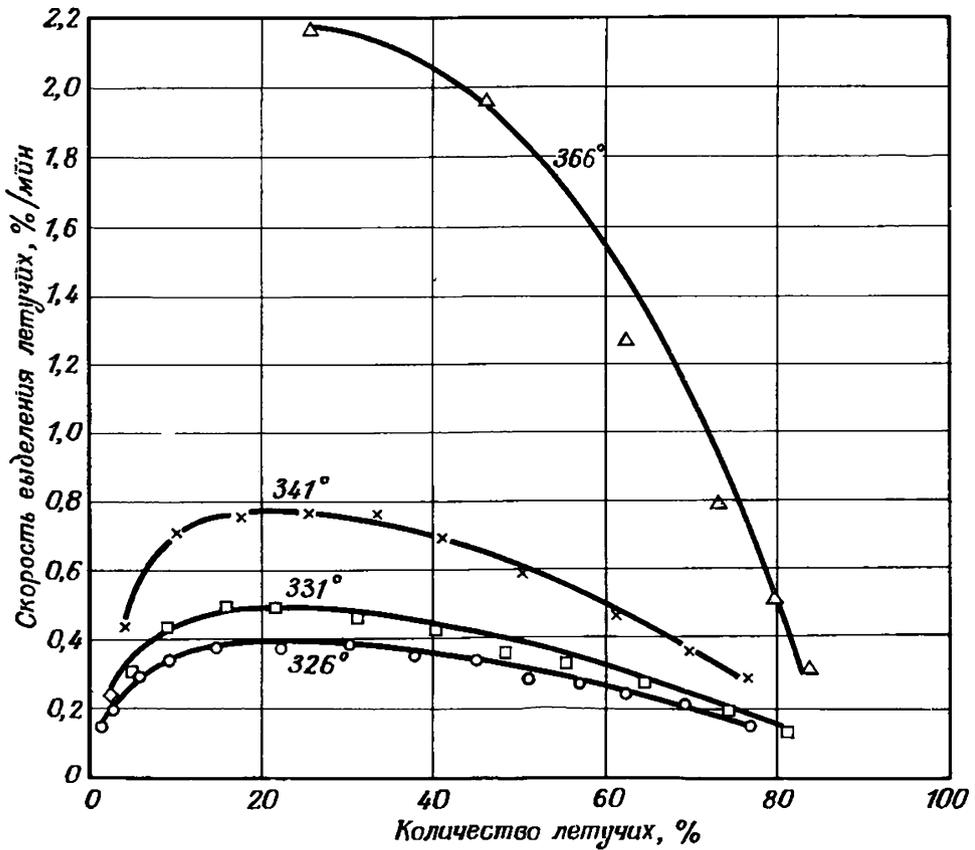
| Компоненты ^б | Найлон II | Найлон III | Найлон IV | Найлон V | Найлон VI |
|---------------------------------------|-----------|------------|-----------|----------|-----------|
| CO ₂ | 43,7 | 92,3 | 55,8 | 59,4 | 64,3 |
| H ₂ O | 47,8 | 4,5 | 35,4 | 35,6 | 16,3 |
| Этилен | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | — |
| Этан | 0,3 | 0,5 | — | 0,2 | — |
| Пропадиен | — | — | — | 0,1 | — |
| Пропилен | 0,5 | — | 0,4 | 0,7 | — |
| Пропан | 0,2 | — | — | — | — |
| Бутадиен | — | — | 0,2 | 0,4 | — |
| Бутен | 0,2 | — | 0,2 | 0,6 | — |
| Бутан | 0,1 | — | 0,3 | 0,5 | — |
| Изопрен | — | — | 0,3 | 0,2 | — |
| Циклопентен | 0,1 | — | — | — | — |
| Циклопента- диен | — | 0,1 | — | — | — |
| Циклопента- нон | 5,8 | 1,1 | — | — | — |
| Пентадиен | 0,1 | 0,2 | — | — | — |
| Пентен | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | — |
| Пентан | — | 0,1 | 0,1 | 0,1 | — |
| Бензол | 0,4 | 0,2 | 5,8 | 0,1 | 13,3 |
| Циклогексен | 0,1 | 0,1 | — | — | — |
| Гексадиен | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,7 | 6,1 |
| Гексен | — | — | 0,4 | 0,2 | — |
| Гексан | — | — | 0,1 | 0,2 | — |
| Толуол | — | — | 0,1 | 0,1 | — |
| Диметилбен- зол | — | — | — | 0,1 | — |
| Гептадиен | — | — | 0,1 | 0,2 | — |
| Сумма | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Сумма в вес. % от летучей части | 5 | 5 | 5 | 10 | 1—2 |
| V _{пир} | 95 | 95 | 95 | 90 | 98—99 |

^а Образцы нагревали в течение 30 мин при 400°.

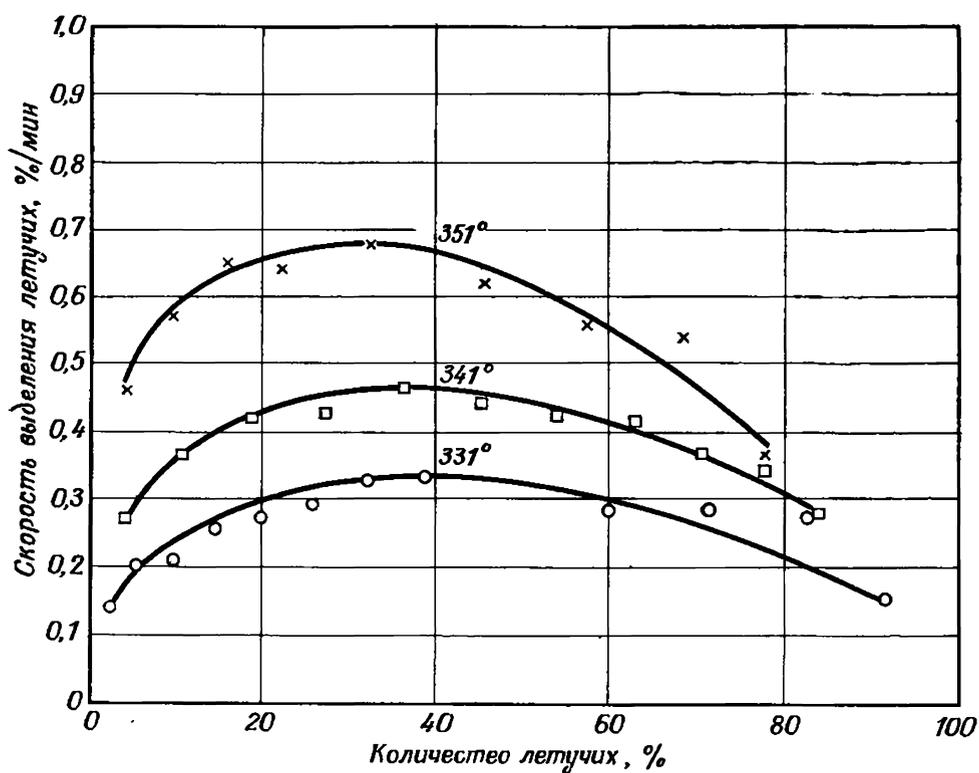
^б Содержание компонентов дано в мол. % от всей фракции V₂₅.



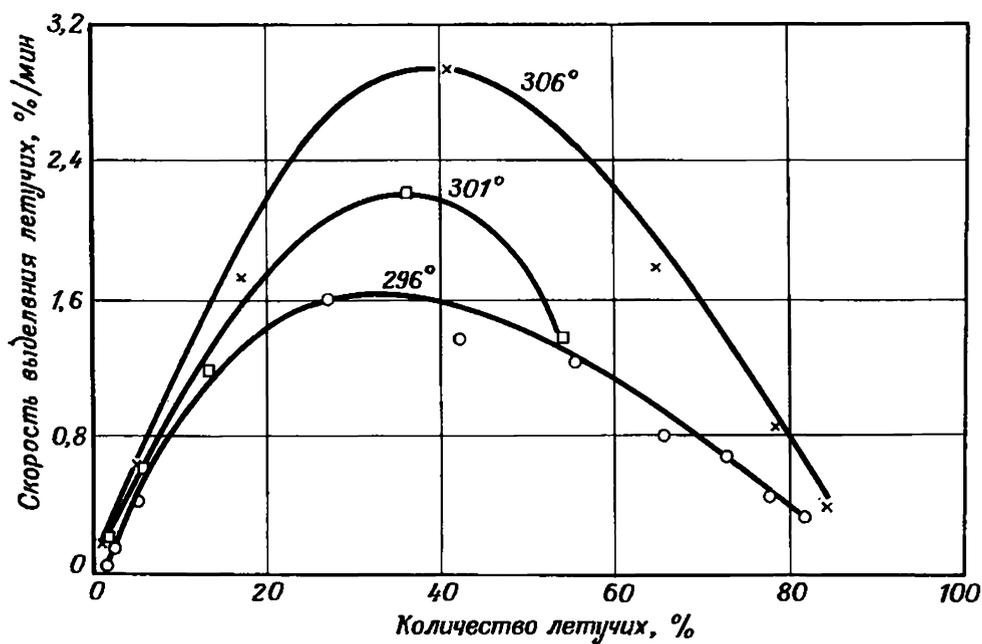
Р и с. 109. Зависимость скорости выделения летучих при пиролизе сополимера нейлона-6,6 и нейлона-6 (60 : 40) от количества летучих [4].



Р и с. 110. Зависимость скорости выделения летучих при пиролизе сополимера нейлона-6,6, нейлона-6,10 и нейлона-6 (60 : 20 : 20) от количества летучих [4].



Р и с. 111. Зависимость скорости выделения летучих при пиролизе найлона-6 с молекулярным весом 30 000 от количества летучих [4].



Р и с. 112. Зависимость скорости выделения летучих при пиролизе найлона-6 с молекулярным весом 60 000 от количества летучих [4].

ций, лежащих в основе такой деструкции, пользуются скоростью в точке максимума.

Обычно при пиролизе органических полимеров скорость деструкции увеличивается приблизительно вдвое при подъеме температуры на каждые 10° . В случае же рассматриваемых полиамидов указанное правило совершенно не соблюдается. Исходя из этого, следует ожидать, что энергия активации термической деструкции нейлонов должна быть весьма низкой, что и наблюдается в действительности (см. нижеприведенные данные).

| Полимер | Молекулярный вес | Энергия активации, ккал/моль |
|---------|------------------|---------------------------------|
| I | < 10 000 | 14 |
| II | < 10 000 | 14 |
| I | 13 000 | 42 |
| IV | 30 000 | 27 |
| III | 60 000 | 34 |

Максимальные скорости деструкции полимера нейлон-6 (мол. вес 30 000 и 60 000), как видно из рис. 111 и 112, при сравнимых температурах были следующие:

| Молекулярный вес | Температура, $^\circ\text{C}$ | Максимальная скорость, %/мин |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 30 000 (IV) | 331 | 0,33 |
| 30 000 (IV) | 341 | 0,46 |
| 60 000 (II) | 331 | 0,50 |
| 60 000 (III) | 341 | 0,80 |

Кажется необычным, что для более низкомолекулярного полимера наблюдается меньшая скорость деструкции, чем для высокомолекулярного полимера. Обычно для полимеров с молекулярным весом менее 100 000 с понижением молекулярного веса скорость потери веса увеличивается.

Для выяснения механизма термической деструкции полиамидов Камербек и сотр. [5] исследовали продукты деструкции нейлона-6,6 и нейлона-6. Они предположили, что в основе такой деструкции лежат реакции двух типов: первичные при температурах ниже 300° , основными продуктами которых являются H_2O , CO_2 и NH_3 , и вторичные реакции, идущие при температурах выше 300° и приводящие в большинстве случаев к структурированию полимеров. Далее, Камербек предположил, что в том случае, если нейлоны быстро нагреть до температуры примерно 400° , они деструктируются настолько глубоко, что их уже нельзя рассматривать как полиамиды.

Изложенные выше работы проведены на найлоне-6,6 и найлоне-6 с молекулярными весами 11 000 и 17 000 соответственно. Для удаления низкомолекулярных примесей образцы экстрагировали водой. До начала пиролиза образцы тщательно высушивали до содержания воды в полимере примерно 0,01%. Пиролиз проводили в приборе из стекла пирекс, представляющем вертикальную трубку, нагреваемую при 305° парами кипящего бензофенона. В трубку помещали образец найлона весом 20 г, летучие продукты деструкции удаляли током тщательно очищенного азота. Летучие вещества основного характера и CO₂ улавливались в поглотительных склянках, наполненных 0,1 н. раствором H₂SO₄ и 0,1 н. раствором NaOH соответственно.

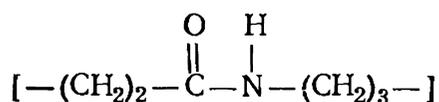
После 100-часового нагревания при 305° найлона-6 количество азота в полимере уменьшалось больше чем вдвое, причем в основном за счет выделения NH₃; кроме того, в процессе нагревания выделялось и небольшое количество CO₂. В указанных условиях не представлялось возможным определить количество выделившейся воды. В других опытах остатки собирали и определяли их элементарный состав (табл. 134). Количество циклогексанона, выделяющегося

ТАБЛИЦА 134

Элементарный состав найлона-6,6 до и после нагревания при 305° [5]

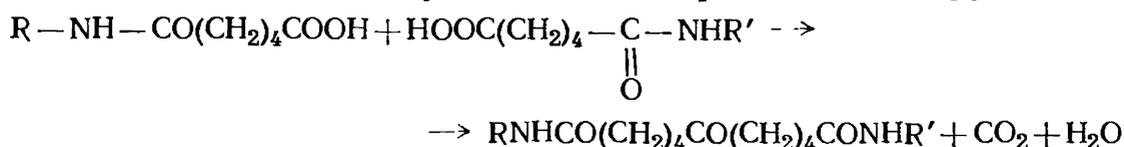
| Длительность нагревания, часы | Элементарный состав, % | | |
|----------------------------------|------------------------|-------|-------|
| | С | Н | N |
| 0 | 63,72 | 9,73 | 12,39 |
| 44 | 70,5 | 10,26 | 9,63 |
| 100 | 78,28 | 10,38 | 7,02 |

в ходе пиролиза, было очень незначительным, поэтому на основании данных этой таблицы можно вычислить количество образовавшихся CO₂, NH₃ и H₂O, если, конечно, считать, что они были единственными газообразными продуктами деструкции. После 44 час нагревания 113 г исходного полимера выделялось 55 ммоль воды; после 100 час количество воды составило уже 130 ммоль. Расчет велся на 113 г, поскольку эта величина представляет молекулярный вес элементарного звена структурной единицы исходного полимера.

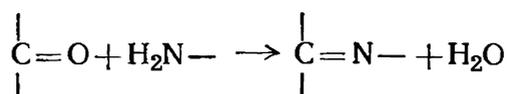


Для объяснения некоторых явлений, наблюдаемых при пиролизе найлона-6,6 при 300°, Камербеек предполагает протекание следующих реакций:

а) Взаимодействие двух концевых карбоксильных групп



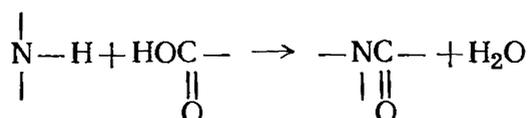
Кроме того, за счет карбоксильной группы возможно образование разветвленной структуры



б) Взаимодействие между собой концевых аминогрупп



Эта реакция также может привести к образованию разветвленного полимера за счет взаимодействия вторичного амина с концевой карбоксильной группой.



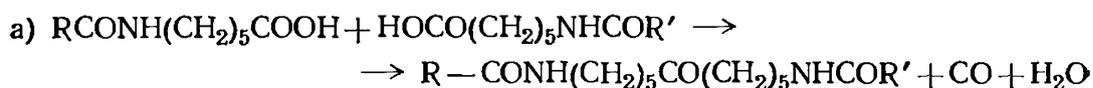
Пиролиз найлона-6 проводили в таком же приборе. Очистку и сушку этого полимера осуществляли так же, как при подготовке образца найлона-6,6. Молекулярный вес этого полимера составлял 17 000. Образцы весом 10 г нагревали в течение 120 час при трех различных температурах. Выход летучих для одного или двух опытов при каждой температуре приведен в табл. 135. Было най-

ТАБЛИЦА 135

Выделение NH₃, CO₂ и H₂O при нагревании [6] образца найлона весом 113 г в течение 120 час при различных температурах

| Температура нагрева, °С | Выделено, ммоль/113 г полимера | | |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| | NH ₃ | CO ₂ | H ₂ O |
| 305 | 156 | 114 | 134 |
| | 165 | 117 | 154 |
| 270 | 10,9 | 18,6 | 40 |
| | 8,3 | 19,0 | 37 |
| 257 | 1,8 | 5,5 | 31 |

дено, что для каждого газа скорость его выделения по-разному зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что тот или иной газ может быть продуктом различных реакций. Для объяснения образования H_2O , CO_2 и NH_3 в результате пиролиза найлона-6 при температурах вплоть до 300° по аналогии с деструкцией найлона-6,6 были предложены следующие реакции:



б) Взаимодействие двух концевых аминогрупп с выделением NH_3 по схеме, предложенной выше.

В работе Камербека с сотр. [5] нет данных, свидетельствующих об образовании в ходе деструкции CO. Очевидно, при пиролизе нейлонов при температурах ниже 300° окись углерода не образуется.

Гелеобразование, наблюдаемое при длительном нагревании расплава найлона при 300° , приписывается структурированию, обусловленному различными вторичными реакциями¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances, eds Mark H., Whitby G. S., Interscience, N.Y., 1940.
2. Taylor G. B., J. Am. Chem. Soc., **69**, 635 (1947).
3. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Research Nat'l Bur. Standards, **46**, 391 (1951).
4. Straus S., Wall L. A., J. Research Nat'l Standards, **60**, 39 (1958).
5. Kamerbeek G., Kroes H., Grolle W., Thermal Degradation of Polymers, Soc. Chem. Ind., Monogr. №. 13, 357 (1961).

¹ Автор весьма неполно освещает вопросы термической деструкции полиамидов и односторонне трактует механизм сложных химических превращений полиамидов при высоких температурах. Более подробно этот вопрос рассмотрен в обзоре И. С. Левантовской в сборнике «Старение и стабилизация полимеров», АН СССР М., 1964.— *Прим. ред.*

XIV. ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ



При пиролизе полиэтилентерефталата (дакрона, лавсана) имеет место ряд последовательных и конкурирующих реакций, приводящих к образованию сложной смеси летучих и нелетучих продуктов. Согласно Гудингсу [1], при нагревании расплава этого полимера в азоте при 282—323° он медленно разлагается на ряд соединений, которые можно объединить в следующие группы: газообразные, низкомолекулярные фрагменты, соединения с функциональными концевыми группами — карбоксильной, гидроксильной и альдегидной, и вещества, обуславливающие изменение цвета полимера.

ТАБЛИЦА 136

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, образующихся при пиролизе полиэтилентерефталата при 288° [1]

| Компоненты | Выделено ^а , мол.% |
|-------------------------------|-------------------------------|
| CO | 8,0 |
| CO ₂ | 8,7 |
| H ₂ O | 0,8 |
| CH ₃ CHO | 80,0 |
| C ₂ H ₄ | 2,0 |
| 2-Метилдиоксолан | 0,4 |
| CH ₄ | 0,4 |
| C ₆ H ₆ | 0,4 |

^а В мол.% от суммарного количества газообразных продуктов.

В интервале температур 283—306° соотношение количеств газообразных продуктов между собой почти неизменно. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов приведены в табл. 136. 2-Метилдиоксолан образуется из ацетальдегида и гликоля.

С целью идентификации негазообразных продуктов деструкции полиэтилентерефталат нагревали в вакууме в течение 65 час при 310°. в полученном сублимате были обнаружены нафталин и низшие олигомеры, содержащие ненасыщенный эфир в количестве до ~3% от веса полимера. Природа этого эфира точно не установлена, но, вероятно, это продукт винильного типа.

Был выделен и идентифицирован также ряд соединений, полученных из полиэтилентерефталата, подвергнутого глубокому пиролизу (табл. 137). Все они, как легко заметить, представлены в виде

ТАБЛИЦА 137

Вещества, выделенные из полиэтилентерефталата, подвергнутого глубокому пиролизу [1]

| Вещество | Содержание в деструктированном полимере, вес.% |
|---|--|
| а. Диметилдифенил-4,4'-дикарбоксилат $\text{CH}_3\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ | 0,058 |
| б. Диметилдибензил-4,4'-дикарбоксилат $\text{CH}_3\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OSOCCH}_3$ | 0,028 |
| в. Метил- <i>n</i> -бензоилбензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ | 0,007 |
| г. Метил- <i>n</i> -толуилат $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ | 0,085 |
| д. Метил- <i>n</i> -этилбензоат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ | 0,085 |
| е. Метилдифенил-4-карбоксилат $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ | 0,005 |

метиловых эфиров. Однако в деструктированном полимере они, возможно, находятся в виде карбоновых кислот, гликолей, эфиров или даже осколков полимера.

При глубоком пиролизе полиэтилентерефталата цвет его изменяется сначала до кремового, затем до коричневого и, наконец, до черного. Окрашивающее вещество было выделено, и было установлено, что молекулярный вес его, определенный криоскопическим методом, равен 570 ± 16 . По данным элементарного анализа, эмпирическая формула этого соединения $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_8$. На основании изучения его ИК-спектра можно сказать, что оно является метиловым эфиром ароматического соединения, но не терефталевой кислоты.

Гудингс также изучал кинетику термической деструкции полиэтилентерефталата, он определил скорости некоторых реакций, лежащих в основе деструкции, и на их основании рассчитал энергии

активации. В одной из этих работ измерялась скорость выделения ацетальдегида из расплавленного полиэтилентерефталата. Полимер нагревали при 282° в автоклаве из нержавеющей стали. Летучие, выделявшиеся из расплава, удалялись током азота и собирались в охлаждаемой ловушке. Было найдено, что удаление ацетальдегида облегчается при перемешивании расплава. Скорость пиролиза расплава определяли также измерением вязкости самого расплава и характеристической вязкости раствора полимера. Вязкость расплава определяли следующим стандартным методом: расплавленный полимер поднимался в стеклянном капилляре под определенным давлением азота. Важным условием является по возможности полное отсутствие влаги в полимере до начала его плавления. Необходимо также, чтобы до начала измерения вязкости расплава прошло некоторое время после того, как полимер расплавился, в противном случае гидролиз в расплаве, обусловленный наличием воды, будет искажать результаты.

Как было найдено, эта реакция является реакцией первого порядка, причем константу скорости разрыва цепи (k_s) для метода, связанного с определением вязкости расплава (в. р.), можно вычислить по уравнению

$$k_s (\text{в. р.}) = \frac{1,68 \cdot 10^{-4} \cdot 192}{(\lg (\text{в. р.})_0 - 1,14)^2} \cdot \frac{d \lg (\text{в. р.})}{dt}.$$

Константа скорости была определена лишь для одной температуры (282°), поэтому нельзя было вычислить энергию активации.

Характеристическая вязкость расплава полиэфира была измерена для нескольких температур. Измерения проводили в растворе *o*-хлорфенола. Полученные этим методом результаты подтвердили, что это реакция первого порядка. Константу скорости разрыва цепи для метода, связанного с определением характеристической вязкости (х. в.), можно найти из уравнения

$$k_s (\text{х. в.}) = \frac{192 \cdot 4,8 \cdot 10^{-5}}{t} \cdot \left[\frac{1}{(\text{х. в.})_t} - \frac{1}{(\text{х. в.})_0} \right].$$

Скорость образования концевых карбоксильных групп определяли на основании данных титрования и инфракрасной спектроскопии; скорость образования гидроксильных групп была определена только методом инфракрасной спектроскопии.

Для оценки среднего молекулярного веса деструктированного полиэтилентерефталата была также установлена суммарная концентрация (N) концевых групп. Константу скорости (k_N) изменения N можно найти из зависимости

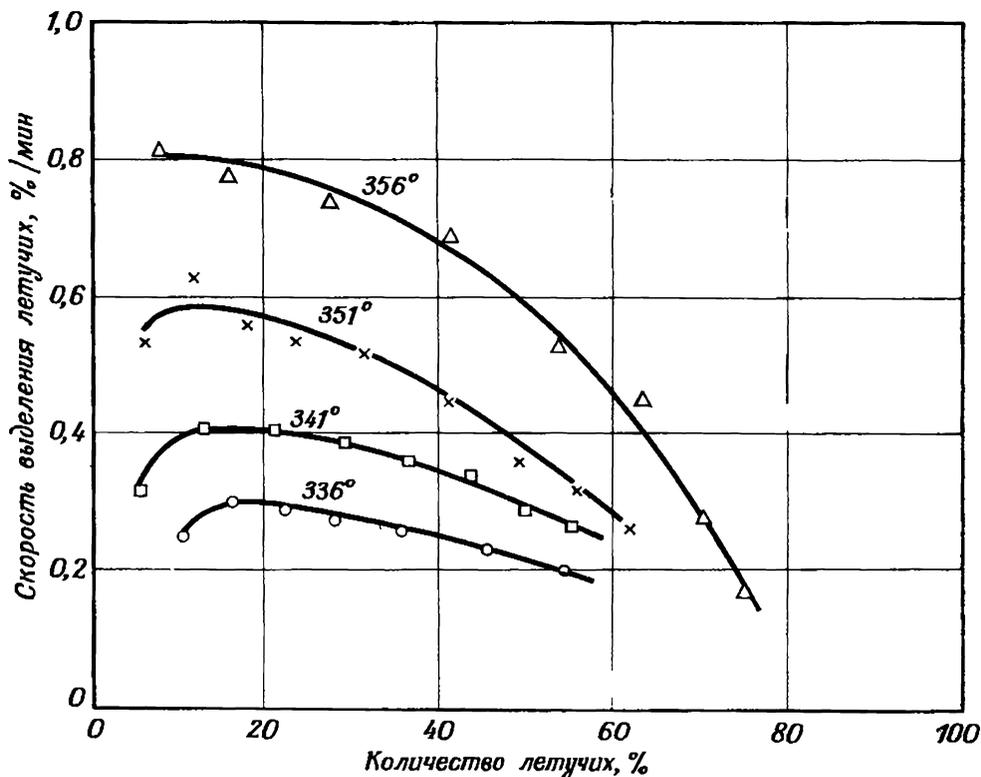
$$k_N = \frac{192 \cdot 10^{-6}}{2t} (N_t - N_0).$$

С помощью уравнения Аррениуса [1] были рассчитаны энергии активации для констант скорости, полученных описанными методами (табл. 138).

ТАБЛИЦА 138
Энергии активации термической деструкции
полиэтилентерефталата [1]

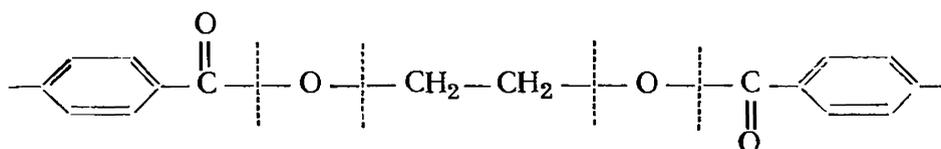
| Метод | Энергия активации, ккал/моль |
|--|---------------------------------|
| Характеристическая вязкость | 62,3 |
| Содержание концевых СООН-групп титрование | 37,4 |
| ИКС | 33,9 |
| Содержание концевых ОН-групп | 22,5 |
| Определение альдегида | 37,7 |
| Суммарное содержание концевых групп | 58,7 |

Штраус и Уолл [2] измерили скорость термической деструкции полиэтилентерефталата в вакууме на пружинных термовесах



Р и с. 113. Зависимость скорости выделения летучих при пиролизе полиэтилентерефталата от количества летучих [2].

с вольфрамовой пружиной. Полимер использовался в форме прозрачной нити без матировочной добавки. На рис. 113 приведена зависимость скорости деструкции (в процентах от веса образца в минуту) от количества летучих (в процентах). Энергия активации, подсчитанная по максимальной скорости, составила 38 ккал/моль. Авторы полагают, что инициирование термической деструкции состоит в гомолитическом разрыве связи С — О, а не связи С — С, поскольку прочность связи С — О меньше. Это видно на примере структурной формулы эфира, где более слабые связи обозначены пунктирными линиями:



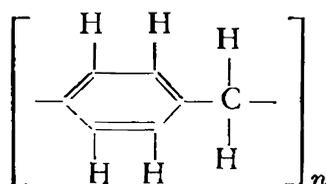
ЛИТЕРАТУРА

1. G o o d i n g s E. P., Thermal Degradation of Polymers, Soc. Chem. Ind., Monogr. № 13, 211 (1961).
2. S t r a u s S., W a l l A., J. Research Nat'l Bur. Standards, 60, 39 (1958).

XV. ПОЛИБЕНЗИЛ И ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН

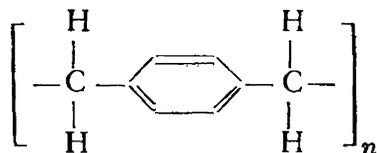
По термостабильности эти два полимера занимают промежуточное положение между полиметиленом и политетрафторэтиленом. Именно этим и обусловлен проявляемый к ним интерес. Исследование термической деструкции полибензила и поли-*n*-ксилилена, химической природы продуктов деструкции и кинетики их термодеструкции осуществлено в Национальном бюро стандартов США. Изучены пиролиз и скорость деструкции в вакууме.

Полибензил был получен нагреванием хлористого бензоила



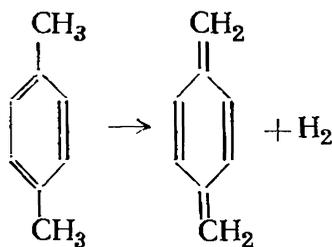
при 100° в присутствии окиси железа в качестве катализатора [3]. Его осаждали из раствора в бензоле смесью этанола и ацетона. Температура размягчения полимера составляла 75—80°, а молекулярный вес 4300 (криоскопия в бензоле). По данным элементарного анализа, полимер содержал 93,3% С и 6,8% Н.

Отличие поли-*n*-ксилилена от полибензила состоит в том, что первый содержит вместо одной две метиленовые группы между фенильными группами. Он является изомером полистирола, однако в поли-*n*-ксилилене фенильная группа находится в основной цепи макромолекулы

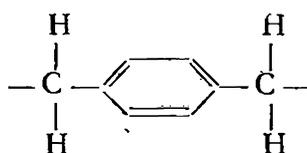


Поли-*n*-ксилилен получали пиролизом по Шварцу [4, 5]. Этот метод состоит в нагревании газообразного *n*-ксилола при ~800°. При этой температуре *n*-ксилол теряет водород, образуя 3,6-диметиленциклогексадиен-1,4, который устойчив в газовой фазе и высоко

реакционноспособен в конденсированной фазе:



Он полимеризуется при $\sim 0^\circ$ с образованием поли-*n*-ксилилена. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа и энергии образования этого полимера, Шварц предложил для него линейную структуру со следующим строением элементарного звена:

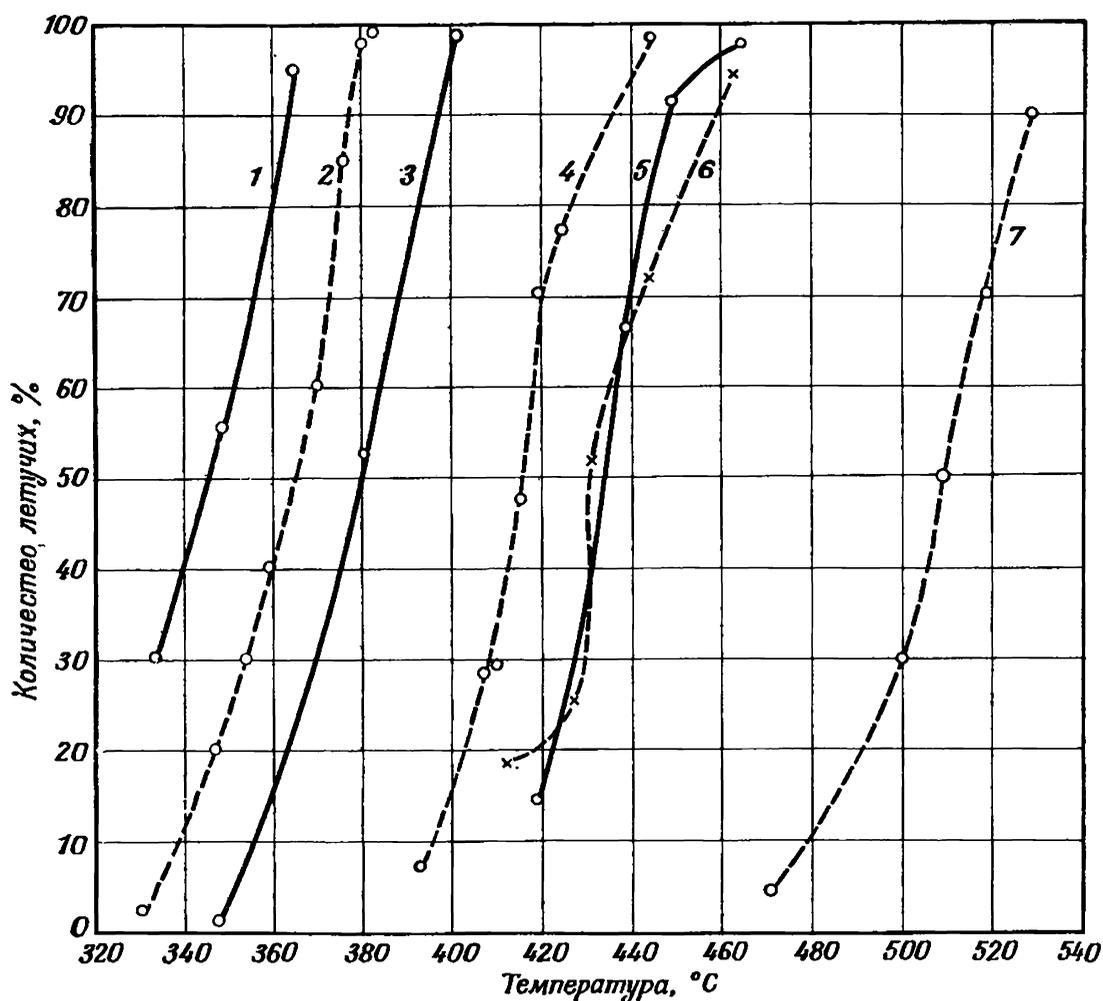


Другие исследователи [6—8], основываясь на высокой степени кристалличности, неплавкости, нерастворимости в большинстве

ТАБЛИЦА 139

Пиролиз полибензила и поли-*n*-ксилилена в вакууме [1, 2]

| Температура пиролиза, °C | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | V _{пир} | V ₂₅ |
| Полибензил | | | |
| 412 | 18,5 | 91,1 | 8,9 |
| 427 | 25,6 | 91,0 | 9,0 |
| 431 | 51,8 | — | — |
| 444 | 71,9 | 93,8 | 6,2 |
| 462 | 94,4 | 94,4 | 5,6 |
| Среднее 7,4 | | | |
| Поли- <i>n</i> -ксилилен | | | |
| 419 | 14,4 | — | — |
| 431 | 43,4 | 96,2 | 3,8 |
| 439 | 66,5 | 95,1 | 4,9 |
| 449 | 91,5 | 97,8 | 2,2 |
| 464 | 97,5 | 96,4 | 3,6 |
| Среднее 3,6 | | | |



Р и с. 114. Относительная термостабильность полибензила, поли-*n*-ксилилена и некоторых других полимеров [2].

1 — поли- α, β -трифторстирол, 2 — полистирол, 3 — полихлортрифторэтилен, 4 — полиметилен, 5 — поли-*n*-ксилилен, 6 — полибензил, 7 — политетрафторэтилен.

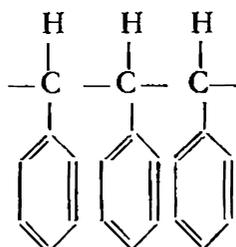
обычных органических растворителей и некоторых других химических и физических свойствах поли-*n*-ксилилена, считают, что этот полимер имеет трехмерную структуру. Полимер, который использовался в настоящей работе, представлял собой светло-желтый порошок неизвестного молекулярного веса.

Для изучения пиролиза этих двух полимеров был использован прибор, показанный на рис. 1 и 2 [1, 2]. Вес образца составлял примерно 40—50 мг. За ~15 мин образец нагревали до заданной температуры, а затем выдерживали при ней в течение 30 мин. Летучие продукты собирали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, а затем разделяли на фракции по методу, описанному в предыдущих главах. Результаты пиролиза и фракционирования приведены в табл. 139. На рис. 114 представлена зависимость количе-

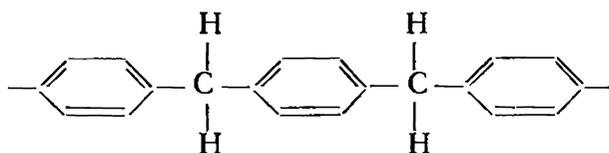
ства летучих (в процентах) от температуры для некоторых полимеров. Нетрудно заметить, что для полибензила и поли-*n*-ксилилена эти кривые почти совпадают. Если взять температуру, при которой потеря веса полимера через 30 мин составляет 50% (T_h — температура «полураспада»), то по термостабильности полимеры, приведенные на рис. 114, можно расположить в следующий ряд:

| Полимер | $T_h, ^\circ\text{C}$ |
|---|-----------------------|
| Поли- α, β, β -трифторстирол | 342 |
| Полистирол | 364 |
| Полихлортрифторэтилен | 380 |
| Полиметилен | 415 |
| Поли- <i>n</i> -ксилилен | 432 |
| Полибензил | 430 |
| Политетрафторэтилен | 509 |

Масс-спектрометрический анализ фракции V_{25} , полученной в результате пиролиза полибензила, показал, что она состоит из толуола (5,9), бензола (1,4) и ксилола (0,1) ¹. Если бы полибензил имел структуру



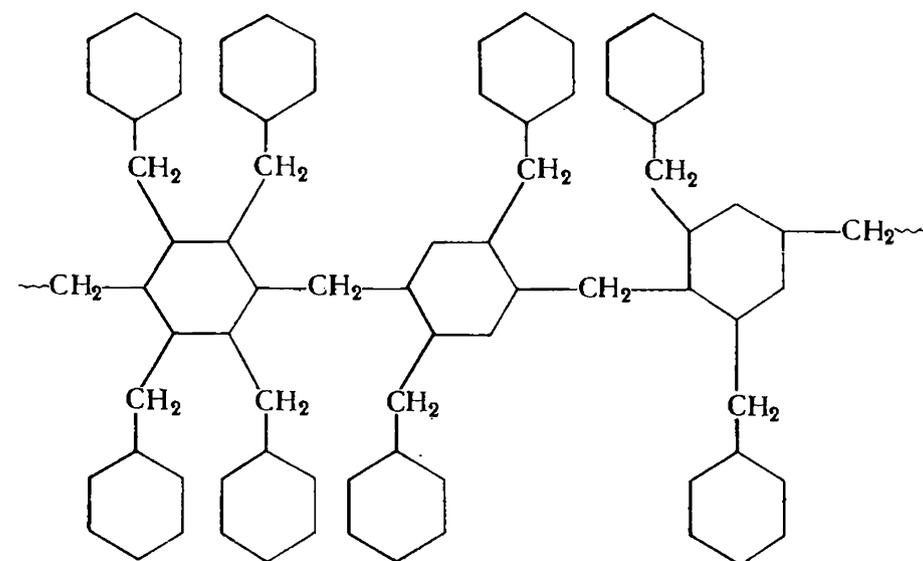
а не



(обе структуры отвечают одной и той же эмпирической формуле $[-C_7H_6-]_n$), то одним из продуктов деструкции должен был быть стильбен. Отсутствие стильбена позволяет утверждать, что для полибензила справедлива линейная структура. Другим аргументом в пользу линейной структуры может служить высокая термостабильность этого полимера. В структуре же, в которой фенильные группы не входят в состав основной цепи, а являются

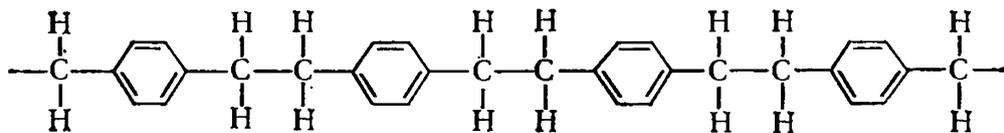
¹ В скобках указано содержание компонента в вес. % от общего количества летучих.

заместителями у каждого последующего атома углерода, все углерод-углеродные связи цепи должны быть ослаблены наличием третичных атомов углерода. Кроме того, присутствие бензольных ядер в основной цепи полимера также обуславливает его бóльшую стабильность вследствие возможности сопряжения. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа, инфракрасных спектров, химических свойств полибензила, Хаас и сотр. [3] предложили следующую формулу в качестве фрагмента структуры полибензила:

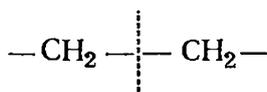


Такая трехмерная структура полимера может быть причиной его высокой термостабильности. Однако при пиролизе полибензила количество летучих составляет почти 100% (рис. 114), поэтому маловероятно, чтобы этот полимер имел частую сетку, как предполагают Хаас и сотрудники.

Выход фракции V_{25} при пиролизе поли-*n*-ксилилена составил 3,6% (табл. 139). Результаты масс-спектрометрического анализа этой фракции приведены в табл. 140. Мономер *n*-ксилилен в продуктах деструкции отсутствовал. Высокая термостабильность этого полимера, вероятно, может быть обусловлена наличием сопряжения в цепи. Из приведенной ниже формулы следует, что наиболее



слабыми связями в этой структуре, очевидно, являются связи



$nX - 1$, где X — элементарное звено $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (мол. вес 104). Увеличение n от 2 до 8 приводит к уменьшению интенсивности (в выбранной условной шкале) от 1000 до 10 (табл. 141). Имеется

ТАБЛИЦА 141

Масс-спектрограмма поли- n -ксилилена, подвергнутого пиролизу непосредственно в ионизирующей камере масс-спектрометра^a при 381° [2, 9]

| m/e | Пики на основе $105 m/e = 1000$ | Множитель мономера ± 1 |
|-------|------------------------------------|----------------------------|
| 103 | 16 | $X - 1$ } мономер |
| 104 | 135 | X } мономер |
| 105 | 1000 | $X + 1$ |
| 106 | 95 | — ксилол |
| 207 | 334 | $2X - 1$ } димер |
| 209 | 204 | $2X + 1$ } димер |
| 311 | 84 | $3X - 1$ } тример |
| 313 | 42 | $3X + 1$ } тример |
| 415 | 22 | $4X - 1$ } тетрамер |
| 416 | 23 | $4X$ } тетрамер |
| 417 | 19 | $4X + 1$ } тетрамер |
| 519 | 19 | $5X - 1$ } пентамер |
| 521 | 19 | $5X + 1$ } пентамер |
| 623 | 24 | $6X - 1$ гексамер |
| 727 | 20 | $7X - 1$ гептамер |
| 831 | 10 | $8X - 1$ октамер |

^a Указаны лишь наиболее значительные пики.

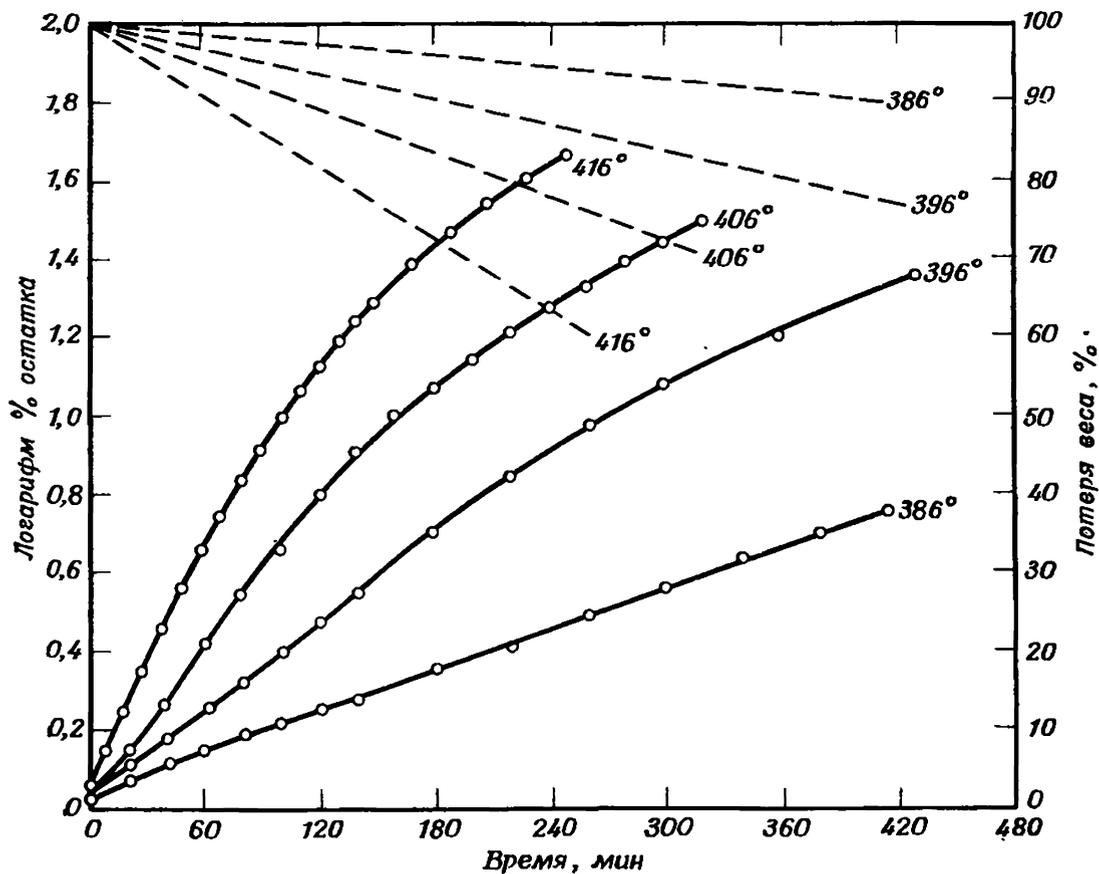
также несколько небольших пиков, соответствующих массам $nX + 1$ плюс или минус один или два радикала CH_2 .

Количественное определение мономера 3,6-диметиленциклогексана-1,4 невозможно, поскольку неизвестен вклад, вносимый димером, тримером, тетрамером и т. д. в пик 104. Очевидно, это количество значительно меньше 10 мол.%. Количество ксилола (мол. вес 106) составляет 1 мол.%. Самый большой пик наблюдался для $m/e = 105$. Этот пик может быть обусловлен большими ионами, кратными X . Пики при 207 и 209 свидетельствуют об образовании димера, а пики при 311 и 313 — об образовании тримера и т. д. Эти результаты довольно хорошо согласуются с результатами, полученными при пиролизе, где основная часть летучих составляла фракцию $V_{\text{пир}}$ со средним молекулярным весом 661, тогда как фракция V_{25} состояла в основном из ксилола.

ТАБЛИЦА 142

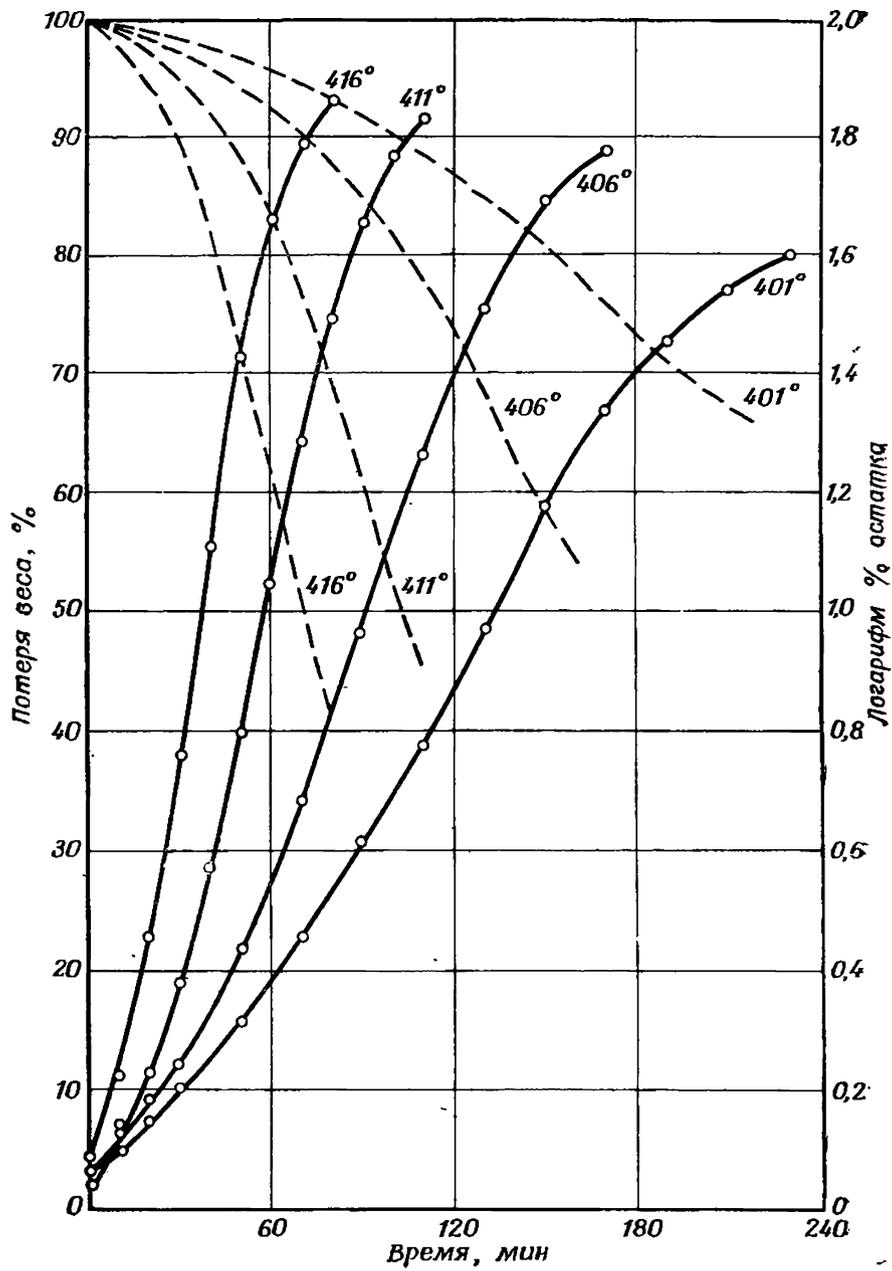
Условия опытов по определению скоростей термической деструкции полибензила и поли-*n*-ксилилена [1, 2, 10]

| Полимер | Температура пиролиза, °С | Продолжительность опыта, мин | Суммарный процент летучих, % | Максимальная скорость, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|---|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Полибензил $\left[\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \right]_n$ | 386 | 414 | 37,7 | 0,10 | 50 |
| | 396 | 430 | 67,0 | 0,20 | |
| | 406 | 320 | 74,3 | 0,31 | |
| | 416 | 320 | 82,9 | 0,52 | |
| Поли- <i>n</i> -ксилилен $\left[\text{—H}_2\text{C—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH}_2\text{—} \right]_n$ | 401 | 230 | 80,4 | 0,50 | 73 |
| | 406 | 170 | 88,9 | 0,75 | |
| | 411 | 110 | 91,6 | 1,25 | |



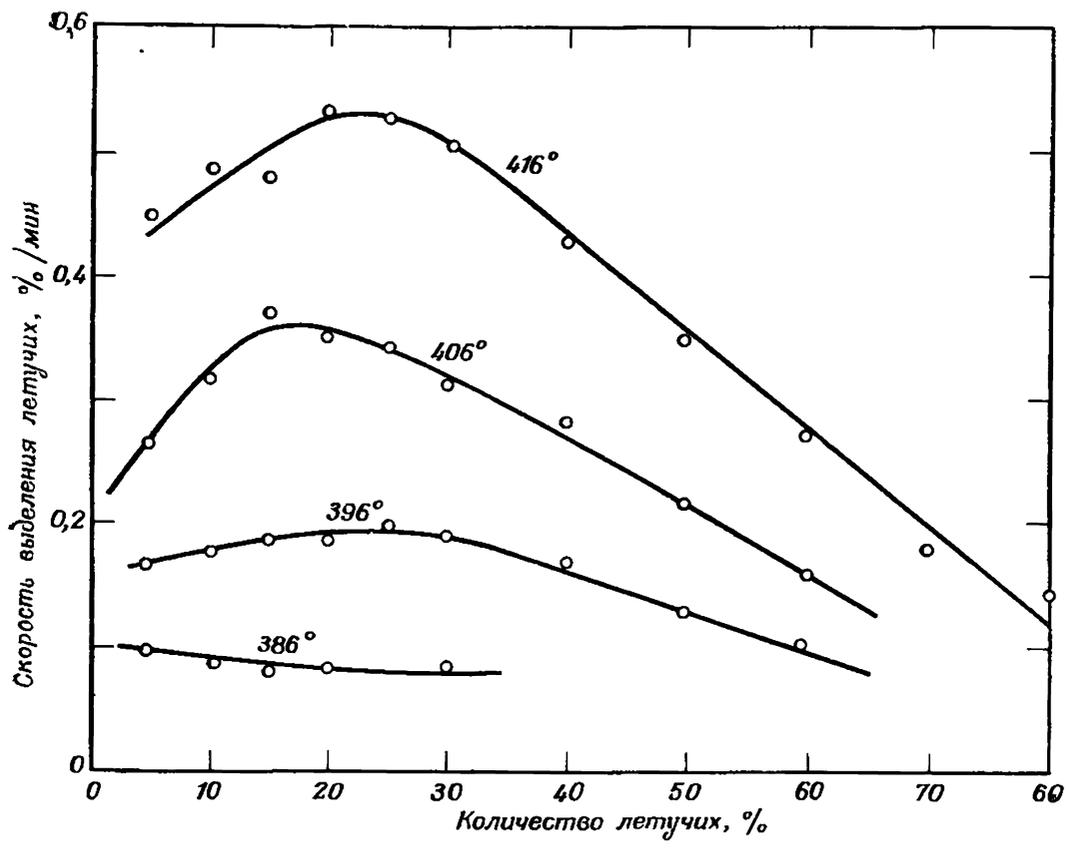
Р и с. 115. Термическая деструкция полибензила.

— зависимость степени деструкции (%) от времени; — — — — зависимость логарифма % остатка от времени [1].

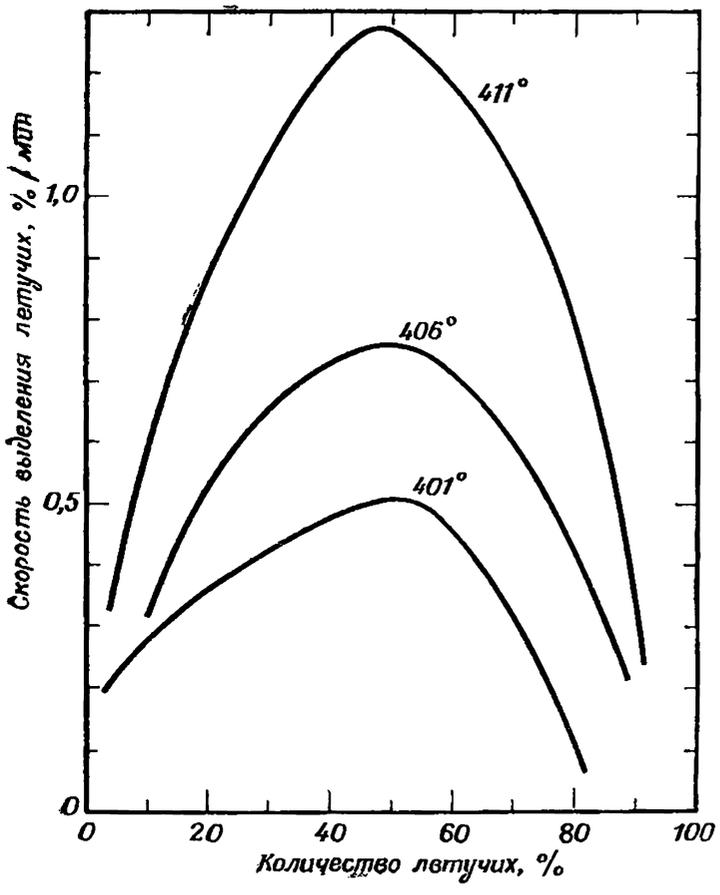


Р и с. 116. Термическая деструкция поли-*p*-ксилилена.

— зависимость потери веса (%) от времени; — — — — зависимость логарифма остатка (%) от времени [2].



Р и с. 117. Зависимость скорости термической деструкции полибензила от количества летучих [1, 10].



Р и с. 118. Зависимость скорости термической деструкции поли-*n*-ксилилена от количества летучих [2, 10].

Скорость деструкции полибензила и поли-*n*-ксилилена определяли на термовесах с пружиной из вольфрама по потере веса [1, 2]. На рис. 115 и 116 приведены кривые зависимости общей потери веса от времени (сплошные линии). На этих рисунках пунктирными линиями показана также зависимость логарифма процента остатка от температуры. Вычисленные на основании этих кривых скорости [1, 2, 10] представлены на рис. 117 и 118 в виде зависимости потери веса образца (%) от количества летучих (%). В табл. 142 приведены некоторые данные, использованные для оценки скорости. Энергии активации, вычисленные по максимальным скоростям (рис. 117 и 118) или же по наклону кривых зависимости логарифма процента остатка от времени, равны 50 и 73 ккал/моль для полибензила и поли-*n*-ксилилена соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Standards, **53**, 361 (1954).
2. Madorsky S. L., Straus S., J. Research Nat'l Bur. Standards, **55**, 223 (1955).
3. Haas H. C., Livingston D. I., Saunders M. L., частное сообщение.
4. Szwarc M., J. Chem. Phys., **16**, 128 (1948).
5. Szwarc M., J. Polymer Sci., **6**, 319 (1951).
6. Corley R. S., Haas H. C., Kane M. W., Livingston D. I., J. Polymer Sci., **13**, 137 (1954).
7. Auspos L. A., Burnam C. W., Hall L. A. R., Hubbard J. K., Kirk W., Jr., Schaeffgen J. R., Speck S. B., J. Polymer Sci., **15**, 19 (1955).
8. Power P. O., Austin A. E., J. Polymer Sci., **6**, 575 (1951).
9. Bradt P., Dibeler V. H., Mohler F. L., J. Research Nat'l Bur. Standards, **50**, 201 (1953).
10. Wall L. A., Florin R. E., J. Research Nat'l Bur. Standards, **60**, 451 (1958).

XVI. ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ

Фенольные смолы относятся к группе полимерных материалов, наиболее широко применяемых в промышленности. В то время как изучение термических свойств фенольных смол при нагревании на воздухе имеет чисто практическое значение, исследования пиролиза их в инертной атмосфере или в вакууме позволяют понять кинетику и механизм термической деструкции этих полимеров. Именно такого рода исследования были проведены в Национальном бюро стандартов США [1]. Образцы фенольных смол подвергали пиролизу в вакууме в широком интервале температур (355—1200°). Для низкотемпературного пиролиза использовалась установка, схематически показанная на рис. 3, а для пиролиза при 500, 800 и 1200° — установка, показанная на рис. 4. Измерения скорости деструкции проводили на термовесах с вольфрамовой пружиной и электронных весах (гл. II).

Использовавшаяся в указанных работах фенольноформальдегидная смола была получена в присутствии щелочи как катализатора. Смолу отверждали, нагревая ее сначала 15 мин при 94°, затем 15 мин при 107° и еще 30 мин при 127°. После такой обработки смолу подвергали дополнительному отверждению: помещали в термощкаф при 121°, постепенно в течение 3 час температуру поднимали до 260° и выдерживали при этой температуре в течение 2 час. Полученный в результате такой обработки полимер представлял собой темно-коричневый, твердый, стекловидный материал. По данным элементарного анализа он содержал 77% С, 6,1% Н и 16,9% (по разности) О. Анализ соответствует соотношению фенола и формальдегида 1 : 1.

Вес образцов не превышал 50 мг. Результаты пиролиза при 360, 500, 800 и 1200° приведены в табл. 143. В каждом из приведенных опытов печь предварительно нагревали до требуемой температуры, а затем ставили в положение, необходимое для пиролиза. В конце пиролиза печь быстро убрали.

В интервале температур 800—1200°, очевидно, имеет место некоторая стабилизация; это следует из того факта, что потеря веса в указанном температурном интервале составляла лишь 4%. Результаты масс-спектрометрического анализа фракций V_{25} и V_{-80}

ТАБЛИЦА 143
Пиролиз фенольной смолы [1]

| Температура пиролиза, °С | Время нагрева- ния, мин | Количество летучих, % | Фракционный состав летучих, % | |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|
| | | | V _{пир} | V ₂₅ ^a + V ₋₁₉₀ |
| 360 | 60 | 11 | 75,0 | 25,0 |
| 500 | 30 | 28 | 49,9 | 50,1 |
| 800 | 5 | 44 | 59,6 | 40,4 |
| 1200 | 5 | 48 | 37,6 | 62,4 |

^a Фракция V₋₈₀ включена во фракцию V₂₅.

ТАБЛИЦА 144
Масс-спектрометрический анализ фракций V₂₅ + V₋₈₀, образующихся
при пиролизе фенольной смолы [1]

| Компоненты ^a | Температура пиролиза, °С | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|
| | 360 | 500 | 800 | 1200 |
| | Содержание компонентов, вес.% от общего количества летучих | | | |
| Водород | — | — | 3,6 | 5,6 |
| СО | — | 3,5 | 16,2 | 24,6 |
| СО ₂ | 0,5 | 5,5 | 2,7 | 2,1 |
| Метан | — | 4,3 | 12,6 | 9,0 |
| Ацетилен | — | — | — | 2,8 |
| Этилен | — | — | 1,5 | 2,4 |
| Ацетон | 6,7 | 17,6 | 1,0 | — |
| Пропилен | 4,0 | — | 1,0 | 3,4 |
| Пропанолаы | 10,9 | 11,1 | — | — |
| Бутанолаы | 2,9 | — | — | — |
| Циклопентадиен | — | — | — | 3,1 |
| Бензол | — | 2,5 | 0,6 | 2,8 |
| Толуол | — | 4,7 | 0,5 | — |
| Диметилбензол | — | 0,9 | — | — |
| Прочие соединения | — | 0 | 0,7 | 6,6 |
| V _{пир} | 75,0 | 49,9 | 59,6 | 37,6 |
| Итого | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Летучие, % | 11 | 28 | 44 | 48 |

^a Компоненты, содержание которых менее 0,5%, не приведены.

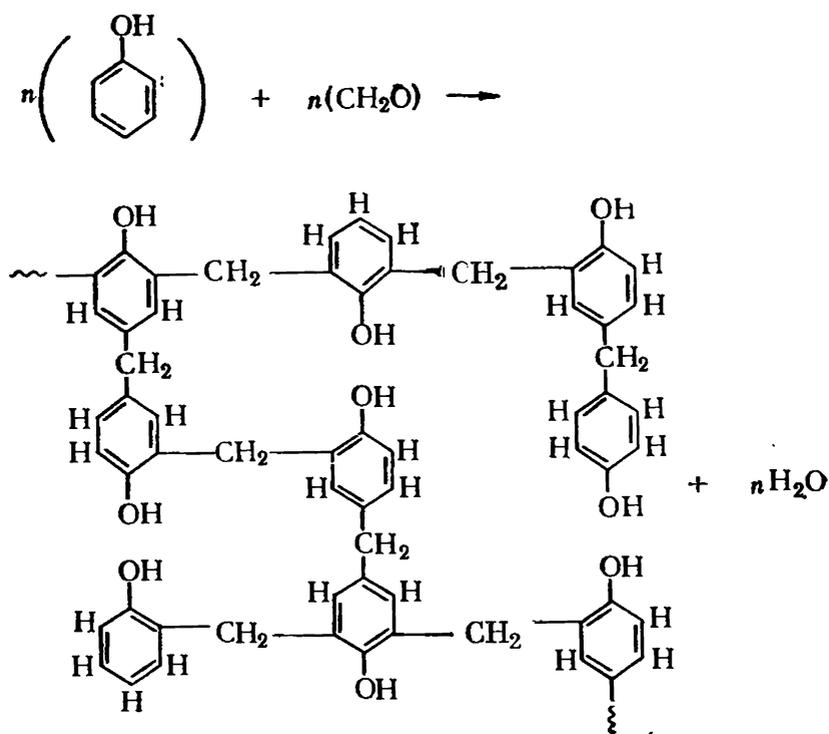
приведены в табл. 144. Эти фракции собирали и анализировали отдельно, но в табл. 143 и 144 приведены суммарные результаты. Среди летучих продуктов деструкции при 800 и 1200° количество ароматических соединений (бензол, толуол, диметилбензол) очень незначительно. Средний молекулярный вес фракции $V_{\text{пир}}$, полученный при пиролизе фенольной смолы при 800°, равен 340 (микроскопия).

Остатки после пиролиза, полученные в четырех опытах (табл. 143), анализировали микрохимическим методом. Согласно данным, приведенным в табл. 145, с увеличением температуры пиролиза остатки

ТАБЛИЦА 145

Элементарный анализ остатков, полученных после пиролиза фенольной смолы [1]

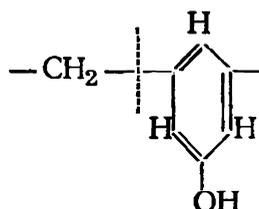
| Температура пиролиза, °С | Количество остатка, % | Элементарный состав остатка, % | | |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----|------|
| | | С | Н | О |
| Исходный образец | | 77,0 | 6,1 | 16,9 |
| 500 | 69,7 | 87,6 | 4,6 | 7,8 |
| 800 | 54,4 | 96,0 | 1,7 | 2,3 |
| 1200 | 51,6 | 99,2 | 0,3 | 0,5 |



все более карбонизируются и при 1200° состоят почти исключительно из углерода.

Фенольная смола представляет трехмерный полимер с очень густой сеткой, поскольку фенол может реагировать с формальдегидом в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях по отношению к фенольному гидроксилу.

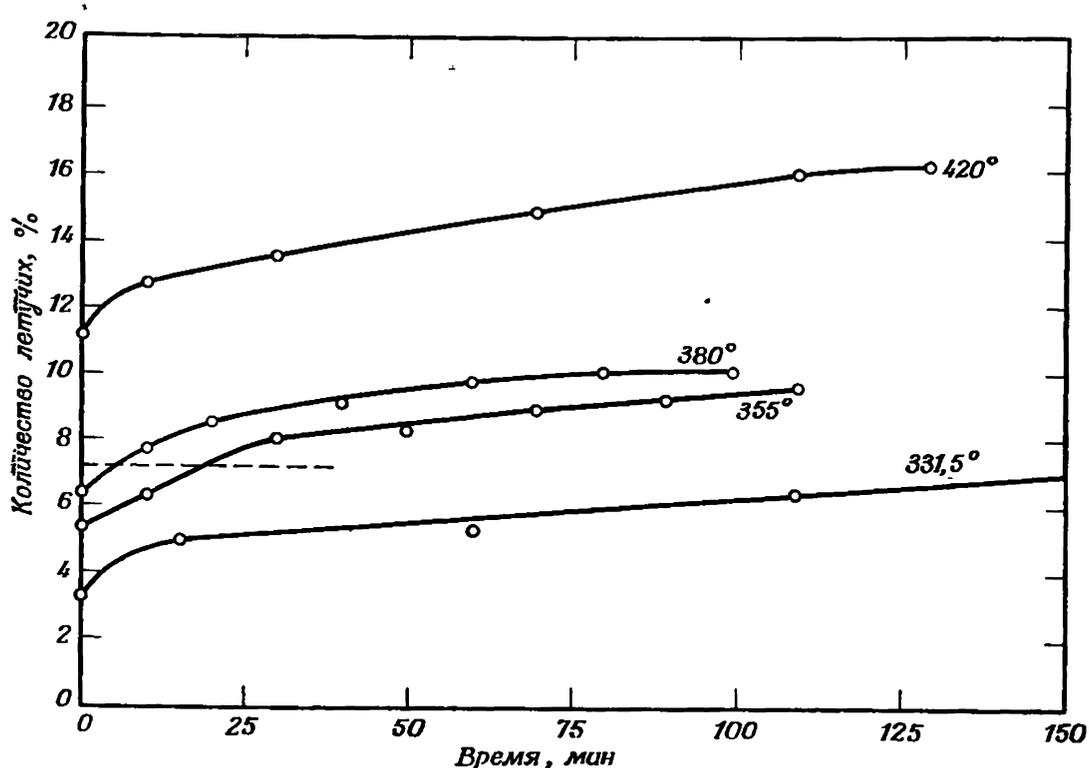
Результаты опытов, приведенные в табл. 143 и 144, подтверждают следующий механизм термической деструкции фенольных смол. В первую очередь разрыв идет по связи, отмеченной пунктирной линией:



При невысоких температурах пиролиза (360°) основными летучими продуктами фракций $V_{25} + V_{-190}$ являются ацетон, пропилен, пропанол и бутанол; CH_4 и CO в продуктах деструкции совершенно отсутствуют, а CO_2 имеется в очень небольших количествах. Последние три вещества, особенно CO и CO_2 , могут образоваться в результате полного распада бензольного кольца, происходящего при 800 и 1200° . Это, по существу, процесс крекинга, когда небольшие осколки откалываются в виде свободных радикалов. Такие свободные радикалы затем или рекомбинируются, или же отрывают от трехмерного остатка водород или кислород, что постепенно приводит к все возрастающей карбонизации остатка. Указанный механизм объясняет образование CO , CO_2 , H_2 и CH_4 . В этом отношении фенольная смола аналогична другому структурированному полимеру с густой сеткой — политривинилбензолу, который рассматривался в гл. III.

Химический состав фракции $V_{\text{пир}}$ не определялся. Однако на основании его среднего молекулярного веса (340) можно полагать, что он состоит из фрагментов трехмерной структуры, содержащих в среднем три — четыре бензольных кольца. Остатки представляют собой черные, непрозрачные вещества, сохраняющие свою форму.

Скорость деструкции фенольной смолы определяли на термовесах с вольфрамовой пружиной при 355 , 380 и 420° , а также на электронных весах при $331,5^\circ$ (табл. 146). На рис. 119 показаны кривые потери веса в виде зависимости суммарного количества летучих (%) от времени. После 20—25 мин пиролиза при всех температурах скорости становятся примерно одинаковыми, что исключает возможность оценки энергии активации с помощью уравнения Аррениуса. Весьма грубо энергию активации можно



Р и с. 119. Термограмма деструкции фенольной смолы [1].

ТАБЛИЦА 146

Скорость термической деструкции фенольной смолы [1]

| Температура пиролиза, °С | Продолжительность нагревания, мин | Потеря веса, % | Скорость деструкции, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| 355 | 110 | 9,6 | 0,098 при 7%-ной потере веса | 18 |
| 380 | 100 | 10,1 | 0,154 при 7%-ной потере веса | |
| 331,5 | 1200 | 10,4 | 0,033 при времени, равном нулю | |

получить вычислением скоростей для 355 и 380° в точке пересечения кривых скорости для этих двух температур с линией, параллельной оси абсцисс, при суммарном количестве летучих, составляющем 7,2% (пунктирная линия на рис. 119). Полученная таким образом энергия активации равнялась 18 ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

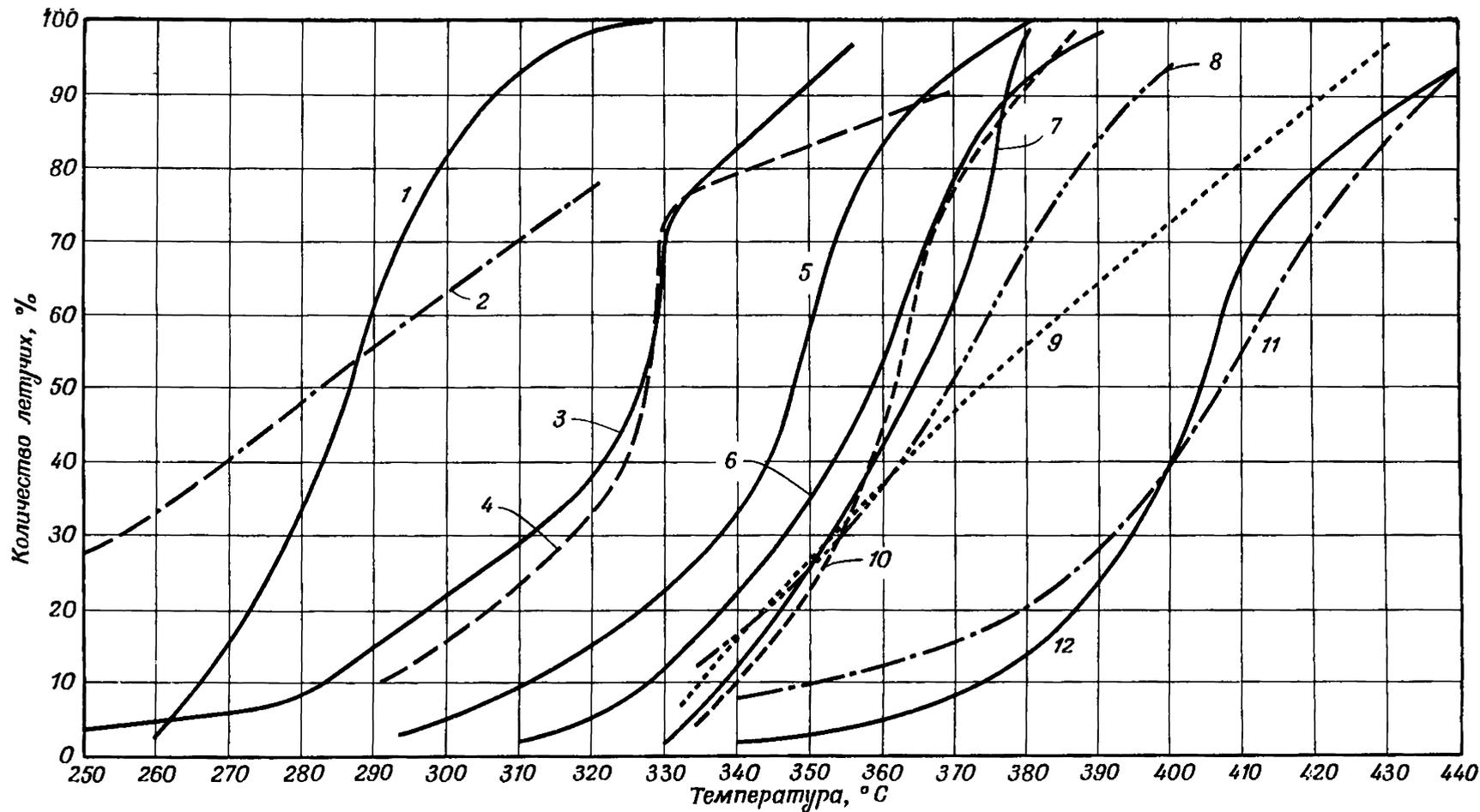
1. Madorsky S. L., Straus S., Modern Plastics, 38, 134 (1961).

XVII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже было отмечено в гл. I, в отличие от обычных низкомолекулярных веществ у полимерных материалов нет четко определяемых химических или физических свойств: молекулярного веса, температуры плавления или кипения, давления паров, растворимости и химической реакционной способности, с помощью которых можно было бы охарактеризовать такие материалы. В общем случае при переходе от одного образца данного полимера к другому указанные свойства изменяются в широком диапазоне, зависящем от молекулярного веса, степени сшивания, а иногда также и от условий синтеза полимера (температуры, давления, природы исходных веществ и т. п.). Определенные экспериментальными методами эти свойства обычно трудно выразить точными числовыми величинами. Для обсуждения термостабильности органических полимеров необходимо прибегать к эмпирическим методам, основанным на экспериментальных данных.

Приведенные на рис. 120 кривые зависимости количества летучих от температуры пиролиза (250—540°) позволяют провести сравнение термостабильности ряда полимеров. Подобные кривые приведены и на других графиках этой книги (рис. 61, 68, 86, 89, 94 и 114). Каждая кривая построена по данным нескольких отдельных опытов, проведенных при различных температурах. В каждом из опытов образец весом ~40—50 мг помещали в платиновый тигель и нагревали в вакууме в течение 30 мин при заданной температуре. Подъем температуры от комнатной до заданной обычно занимал 10—15 мин. В ходе такого предварительного нагрева потеря веса образца была весьма незначительной. В конце опыта тигель с содержимым взвешивали на полумикровесах и по полученным данным строили кривые зависимости потери веса в процентах от температуры.

Температура, при которой потеря веса образца полимера за 40—45 мин нагрева в вышеприведенных условиях составляла 50%, принималась за температуру полураспада полимера T_h . В табл. 147 приведен в порядке возрастания величины T_h ряд полимеров. В этой таблице указаны лишь те полимеры, которые при пиролизе теряют не менее 80—85% их веса без заметной самостабилизации



Р и с. 120. Относительная термостабильность винильных и диеновых полимеров.

1 — поли- α -метилстирол; 2 — полиметилметакрилат А; 3 — полиметилметакрилат Б; 4 — полиметилакрилат; 5 — полиизобутилен; 6 — поли-*m*-метилстирол; 7 — полистирол; 8 — гидрированный полистирол; 9 — БСК; 10 — поли- α -дейтеростирол; 11 — полибутадиен; 12 — полиэтилен.

ТАБЛИЦА 147

Относительная термостабильность органических полимеров

| Полимер | Структура полимера | $T_h, ^\circ\text{C}$ |
|------------------------------------|--|-----------------------|
| Полиперфторгептен | $\left[\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\ \\ (\text{CF}_2)_4-\text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ | 248 |
| Полиметилметакрилат А ^а | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} \right]_n$ | 283 |
| Поли- α -метилстирол | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 287 |
| Атактический полипропиленоксид | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \end{array} \right]_n$ | 295 |
| Полиперфторпропилен | $\left[\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{CF}_2-\text{CF}- \end{array} \right]_n$ | 297 |
| Изотактический полипропиленоксид | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \end{array} \right]_n$ | 312 |
| Полиизопрен | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$ | 323 |
| Полиметилметакрилат Б ^б | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 327 |
| Полиметилакрилат | $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 328 |

Продолжение табл. 147

| Полимер | Структура полимера | $T_h, ^\circ\text{C}$ |
|---|---|-----------------------|
| Поли- α, β, β -трифторстирол | $\left[\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 342 |
| Полиэтиленоксид | $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ | 345 |
| Полиизобутилен | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 348 |
| Поли- <i>m</i> -метилстирол | $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 358 |
| Поли- α -дейтеростирол | $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CD}- \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 362 |
| Полистирол | $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 364 |
| Гидрированный полистирол | $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \text{H} \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right]_n$ | 369 |

Продолжение табл. 147

| Полимер | Структура полимера | $T_h, ^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------|---|-----------------------|
| Поли- β -дейтеростирол | $\left[\begin{array}{c} \text{---CHD---CH---} \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 372 |
| Бутадиенстирольный каучук | 25% стирола 75% бутадиена | 375 |
| Полихлортрифторэтилен | $[\text{---CF}_2\text{---CFCl---}]_n$ | 380 |
| Поли-4-хлорперфторгептадиен-1,6 | $\left[\begin{array}{c} \text{CF}_2 \\ \quad \\ \text{---CF}_2\text{---CF---CF---} \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} \quad \text{CF}_2 \\ \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$ | 385 |
| Полипропилен | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array} \right]_n$ | 387 |
| Поливинилфторид | $[\text{---CH}_2\text{---CHF---}]_n$ | 389 |
| Полидивинилбензол | $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 399 |
| Разветвленный полиэтилен | $[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}]_n$ | 404 |
| √ Полиэтилен В | $[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}]_n$ | 406 |
| Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол | $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{FC} \quad \text{CF} \\ \quad \\ \text{FC} \quad \text{CF} \\ \\ \text{CF} \end{array} \right]_n$ | 406 |
| Полибутадиен | $[\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---}]_n$ | 407 |

Продолжение табл. 147

| Полимер | Структура полимера | $T_h, ^\circ\text{C}$ |
|--------------------------|---|-----------------------|
| Политрифторэтилен | $[-\text{CF}_2-\text{CHF}-]_n$ | 413 |
| Полиметилен ^б | $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ | 415 |
| Полибензил | $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ | 430 |
| Поли- <i>n</i> -ксилилен | $\left[-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2- \right]_n$ | 432 |
| Политетрафторэтилен | $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ | 509 |

^а Получен полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, мол. вес 150 000.

^б Получен термической полимеризацией, мол. вес 5 100 000.

^в Отличие полиэтилена от полиметилена состоит в том, что он содержит хаотически расположенные по цепи метильные группы.

или структурирования. Хотя величина, выбранная для сравнения термостабильности полимеров, весьма произвольная, с ее помощью удобно проводить сравнение термостабильности полимеров. Кроме того, наличие в таблице структурных формул полимеров позволяет сделать некоторые выводы о зависимости между термостабильностью полимеров и их строением.

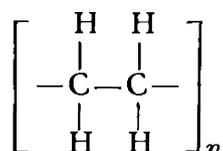
Судить о термостабильности полимеров можно также, сравнивая скорости деструкции полимеров при какой-то одной температуре, например 350° [1]. Выбор именно этой температуры обусловлен тем, что она является приблизительно средней температурой интервала $250-450^\circ$, а именно в этом интервале температур проводилось измерение скоростей деструкции ряда органических полимеров. Однако в действительности скорости деструкции при температуре 350° определены лишь для нескольких полимеров. Скорость термической деструкции при 350° можно рассчитать на основании скоростей при любой другой температуре (см. гл. III).

Величины K_{350} для ряда полимеров приведены в работе [1] (табл. 6), однако эти величины не очень точны, поскольку температуры не были скорректированы с учетом более поздних данных (см. гл. I этой книги). Следует также указать, что величины K_{350} можно сравнивать лишь в том случае, если они рассчитаны по

начальным скоростям, найденным экстраполяцией, или по значениям максимумов кривых скоростей деструкции.

Из рассмотрения табл. 147 можно сделать некоторые выводы о зависимости между структурой и составом полимера и его термостабильностью.

а) Наличие линейных цепей с парафиновой структурой обуславливает высокую термостабильность, что и наблюдается, например, в случае полиметилена. Термостабильность изменяется весьма незначительно при замене одного, двух или трех атомов водорода в повторяющемся звене полиэтилена или полиметилена на атомы



фтора. Когда же все четыре атома водорода замещены на атомы фтора, стабильность возрастает примерно на 100° по шкале T_h . Так, величины T_h для полиметилена и тефлона составляют 415 и 509° соответственно. Замена атома водорода на атомы хлора приводит к уменьшению термостабильности, например T_h для полихлортрифторэтилена равна 380° . Замена нескольких атомов водорода цепи на метильные группы не сказывается заметно на термостабильности. Однако при переходе к полипропилену и полиизобутилену наблюдается значительное уменьшение термостабильности.

При замене одного и двух атомов водорода группами, большими, чем CH_3 , наблюдается еще более резко выраженное уменьшение стабильности. Так, полистирол, полиметилакрилат, полиметилметакрилат и поли- α -метилстирол характеризуются низкими величинами T_h . В общем, можно сделать вывод, что третичные или четвертичные атомы углерода в цепи (за исключением атомов углерода, входящих в состав бензольных ядер) являются слабыми местами в цепи полимера.

б) Другим элементом, обуславливающим увеличение стабильности цепи, является двойная связь, хотя эта связь ослабляет другие связи, находящиеся в β -положении к ней. Полибутадиен характеризуется примерно такой же величиной T_h , как и полиметилен; полиизопрен же имеет пониженную термостабильность из-за наличия в цепи третичного атома углерода.

в) Термостабильность полимера увеличивается при введении в основную цепь макромолекулы бензольных ядер. Так, для полибензила и поли- n -ксилилена T_h равна 430 и 432° соответственно. Такое увеличение стабильности является следствием возникновения резонанса, обусловленного введением в цепь этих ядер. Цепь макромолекулы полибензила состоит из бензольных ядер и угле-

род-углеродных связей, находящихся в α -положении к двойным связям. В поли-*n*-ксилилене, кроме того, имеются углерод-углеродные связи, находящиеся в β -положении к двойным связям; они более слабые, чем α -связи. Однако оба эти полимера имеют почти одинаковые величины T_h , очевидно, это связано с тем, что изученный образец, полибензил, имел очень низкий молекулярный вес (4300).

з) Увеличению стабильности способствует рост молекулярного веса полимера. Это нетрудно заметить (табл. 147) при сравнении полиметилметакрилата А (мол. вес 150 000) с полиметилметакрилатом Б (мол. вес 5 100 000). Величины T_h для этих двух полимеров равны 283 и 327° соответственно. Такая же картина наблюдается и для полиэтилена: T_h полиэтилена с молекулярным весом 20 000 и высокомолекулярного полиэтилена соответственно равны 406 и 415°.

д) К более высокой термостабильности полимера приводит структурирование полимера. Так, T_h полистирола и полидивинилбензола 364 и 399° соответственно. Указанное положение еще более наглядно иллюстрируется в табл. 148, где приведены вели-

ТАБЛИЦА 148

Температура полураспада (T_h) некоторых стиролсодержащих сополимеров

| Содержание в сополимере, % | | | T_h , °C |
|----------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| стирола | дивинилбензола | тривинилбензола | |
| 100 | 0 | 0 | 364 |
| 98 | 2 | 0 | 365 |
| 75 | 25 | 0 | 373 |
| 75 | 0 | 25 | 393 |
| 52 | 48 | 0 | 398 |
| 0 | 100 | 0 | 399 |
| 44,2 | 55,8 | 0 | 401 |
| 0 | 0 | 100 | 462 ^а |

^а При дальнейшем нагревании до 1200° наблюдается дальнейшая потеря веса вплоть до суммарной потери, равной 62%.

чины T_h полистирола, полидивинилбензола, политривинилбензола и некоторых сополимеров стирола и дивинилбензола. Эта таблица составлена по данным рис. 34 гл. III. Следует, однако, заметить,

что слишком частое сшивание приводит к самостабилизации и карбонизации при низком проценте деструкции.

е) Введение атомов кислорода в основную цепь органического полимера снижает его термостабильность. Так, T_h для полиэтиленоксида, изотактического полипропиленоксида и атактического пропиленоксида соответственно равны 345, 312 и 295°, в то время как для полиэтилена и полипропилена T_h равна 406 и 387°.

Для понимания механизма термической деструкции очень важно знать выход мономера в процессе деструкции. В табл. 149 ука-

ТАБЛИЦА 149
Выход мономера при пиролизе в вакууме некоторых органических полимеров

| Полимер | Температура пиролиза °С | Выход мономера, % от общего количества летучих |
|----------------------------------|-------------------------|--|
| Полиметилен | 335—450 | 0,03 |
| Полиэтилен | 393—444 | 0,03 |
| Полипропилен | 328—410 | 0,17 |
| Полиметилакрилат | 292—399 | 0,7 |
| Гидрированный полистирол | 335—391 | 1,0 |
| Атактический полипропиленоксид | 270—550 | 2,8 |
| Изотактический полипропиленоксид | 295—355 | 3,55 |
| Полиэтиленоксид | 324—363 | 3,9 |
| Полиизобутилен | 288—425 | 18,1 |
| Полихлортрифторэтилен | 347—415 | 25,8 |
| Поли-β-дейтеростирол | 345—384 | 39,7 |
| Полистирол | 366—375 | 40,6 |
| Поли-м-метилстирол | 309—399 | 44,4 |
| Поли-α-дейтеростирол | 334—387 | 68,4 |
| Поли-α, β, β-трифторстирол | 333—382 | 72,0 |
| Полиметилметакрилат | 246—354 | 91,4 |
| Политетрафторэтилен | 504—517 | 96,6 |
| Поли-α-метилстирол | 259—349 | 100 |
| Полиоксиметилен | < 200 | 100 |

заны выходы мономеров, образующихся при пиролизе ряда полимеров в интервале температур 150—517°. Как видно из таблицы, выход мономера меняется в пределах от 1 до 100%. Образование мономера прежде всего обусловлено цепным распадом макрорадика-

лов, и количество мономера велико в том случае, когда пиролиз полимеров приводит к образованию осколков со свободными радикалами на концах цепи. Это наблюдается в случае полиметилметакрилата, поли- α -метилстирола и политетрафторэтилена. Образование свободных радикалов в свою очередь зависит от стабильности атомов водорода, хлора и других элементов (но не фтора) цепи, находящихся рядом с местом разрыва. В полимерах, в которых условия не благоприятствуют образованию свободных радикалов, продукты деструкции состоят из различных фрагментов, больших и меньших мономера, а также из меняющегося количества мономера.

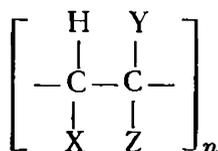
Такой механизм образования мономеров справедлив лишь в том случае, если пиролиз происходит при температурах ниже 500° . Выше этой температуры выход мономера зависит не только от распада свободных радикалов, но также и от разрыва больших цепей при высоких температурах. Это подтверждается данными табл. 150, где приведен выход мономера при пиролизе некоторых полимеров в вакууме при 500 , 800 и 1200° .

ТАБЛИЦА 150

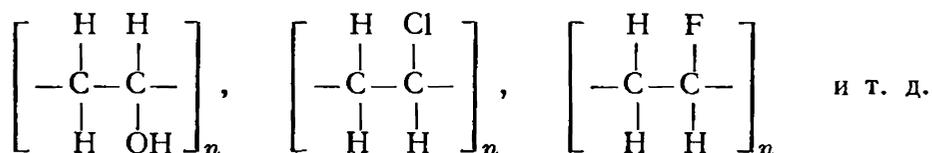
Выход мономера при пиролизе некоторых органических полимеров в вакууме при повышенных температурах

| Полимер | Температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ | | |
|---|--|------|------|
| | 500 | 800 | 1200 |
| Выход мономера, % от общего количества | | | |
| Полиэтилен | 0,03 | 5,5 | 26,4 |
| Полипропилен | 0,4 | 17,9 | 15,8 |
| Полиизобутилен | 36,5 | 69,0 | 13,0 |
| Полистирол | 51,0 | 10,5 | 0,6 |
| Полиметилметакрилат | 94,2 | 81,8 | 12,9 |
| Политетрафторэтилен | 96,6 | 91,2 | 78,1 |
| Поли- α -метилстирол | 100 | 88,5 | 37,7 |

В ряду винильных полимеров типа



где X, Y и Z: H, Cl, F, OH, OCOCH₃,



или другие радикалы, пиролиз при низких температурах приводит к отщеплению HON, HCl, HF, CH₃COOH и т. д. Некоторые из таких полимеров указаны в табл. 151.

ТАБЛИЦА 151

Выход НХ (где Х—хлор, фтор, гидроксил или ацетат)
при пиролизе некоторых полимеров в вакууме

| Полимер | Температура пиролиза, °С | Выход НХ, % от общего количества летучих |
|---------------------|-----------------------------|---|
| Поливинилхлорид | 250—350 | 100 |
| Поливинилфторид | 372—480 | 20—60 |
| Поливинилиденфторид | 433—800 | 10—25 |
| Политрифторэтилен | 400—475 | 19—22 |
| Поливинилацетат | до 240 | 100 |
| Поливиниловый спирт | до 250 | 100 |

Знание общей энергии активации реакций, происходящих при пиролизе органических полимеров, необходимо для понимания кинетики реакции. Она вычисляется на основе скоростей изменения тех или иных свойств полимера в результате нагревания при различных температурах. Такими свойствами могут служить молекулярный вес, потеря веса, изменение вязкости и т. д. В табл. 152 (стр. 319) приведены (в порядке возрастания) энергии активации реакций пиролиза ряда органических полимеров.

По аналогии с парой полимеров полиэтилен — политетрафторэтилен можно полагать, что перфторполибензил и перфторполи-*n*-ксилилен высокой чистоты и молекулярного веса должны быть более термостабильными полимерами, чем полибензил, поли-*n*-ксилилен и даже политетрафторэтилен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madorsky S. L., Straus S., Research Nat'l Bur. Standards, 55, 223 (1955).

ТАБЛИЦА 152

Энергия активации термической деструкции в вакууме
некоторых органических полимеров

| Полимер | Молекуляр- ный вес | Температурный интервал, °С | Энергия акти- вации, ккал/моль |
|---|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Фенольная смола | — | 331,5—355 | 18 ✓ |
| Атактический полипропилено- ксид | 16 000 | 265—285 | 20 |
| Полиметилметакрилат | 150 000 | 226—256 | 30 |
| Полиметилакрилат | — | 271—286 | 34 |
| Полиэтилентерефталат | — | 336—356 | 38 |
| Изотактический полипропилен- оксид | 215 000 | 285—300 | 45 |
| Триацетат целлюлозы | — | 283—306 | 45 |
| Полиэтиленоксид | 9 000—10 000 | 320—335 | 46 ✓ |
| Полиизобутилен | 1 500 000 | 306—326 | 49 |
| Гидрированный полистирол | 82 000 | 321—336 | 49 |
| Целлюлоза | — | 261—291 | 50 |
| Полибензил | 4 300 | 386—416 | 50 |
| Полиметилметакрилат | 5 100 000 | 296—311 | 52 |
| Полистирол | 230 000 | 318—348 | 55 ✓ |
| Поли- α -метилстирол | 350 000 | 228,8—275,5 | 55 |
| Поли- α -дейтеростирол | Высокий | 321—341 | 55 |
| Поли- β -дейтеростирол | Высокий | 326—346 | 56 |
| Поли- m -метилстирол | 450 000 | 318,5—338,5 | 56 |
| Полиизопрен | — | 291—306 | 56 |
| Полихлортрифторэтилен | 100 000 | 331,8—371 | 57 |
| Полипропилен | — | 336—366 | 58 |
| Полиэтилен | 20 000 | 360—392 | 63 ✓ |
| Поли- α, β, β -трифторстирол | 300 000 | 333—382 | 64 |
| Поли-2,3,4,5,6-пентафторсти- рол | — | 395—410 | 65 |
| Полиметилен | Высокий | 345—396 | 72 |
| Поли- n -ксилилен | — | 401—411 | 73 |
| Политетрафторэтилен | — | 423,5—513 | 80,5 |

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аррениуса уравнение 13

Бутадиеннитрильный каучук (БНК)
относительная термическая ста-
бильность в вакууме 225
пиролиз в вакууме 222
продукты деструкции 224
скорость деструкции 226
температура полураспада (T_h)
225

Бутадиенстирольный каучук (БСК)
относительная термическая ста-
бильность в вакууме 225, 309
пиролиз в вакууме 222
продукты деструкции 223
скорость деструкции 225
температура полураспада (T_h)
225, 312

Бутилкаучук
димер 219
относительная термическая ста-
бильность в вакууме 225, 309
пиролиз в вакууме 217
продукты деструкции 218
скорость деструкции 221
температура полураспада (T_h)
225, 312
энергия активации термической
деструкции 221

Вискозный шелк
относительная термическая ста-
бильность в вакууме 272
пиролиз в вакууме 259
продукты деструкции 259
скорость деструкции 268, 270,
272
энергия активации термической
деструкции 268

Гидроцеллюлоза
относительная термическая ста-
бильность в вакууме 272

пиролиз в вакууме 258
продукты деструкции 258
скорость деструкции 268, 269
энергия активации термической
деструкции 268

Гуттаперча см. Полиизопрен (*транс*)

Дакрон см. Полиэтилентерефталат
Кель-ф см. Политрифторхлорэтилен

Константа скорости термической
деструкции полимеров 14

Лавсан см. Полиэтилентерефталат

Найлон-6
продукты деструкции 280, 285
скорость деструкции 279, 281,
282
энергия активации термической
деструкции 283

Найлон-6,6
продукты деструкции 280
скорость деструкции 279, 281
элементарный анализ исходного
и деструктированного образца
284

Найлон-6,10
продукты деструкции 280
скорость деструкции 281

Нитрильный каучук, см. Бутадиен-
нитрильный каучук

Относительная термическая стабиль-
ность в вакууме 96, 160, 173,
182, 213, 225, 230, 248, 272, 294, 309

Полиакрилонитрил
выход мономера 212
относительная термическая ста-
бильность в вакууме 213, 215

- пиролиз в азоте 209
 — в вакууме 210
 — на воздухе 209
 продукты деструкции 212
 элементарный анализ деструк-
 тированного образца 209
 энергия активации термической
 деструкции 214
- Полиамиды, см. Найлон-6, Най-
 лон-6,6, Найлон-6,10
- Полибензил
 выход мономера 299, 316
 молекулярная структура 281
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 294
 пиролиз в вакууме 293, 299
 продукты деструкции 297
 скорость деструкции 299, 301
 температура полураспада (T_h)
 295, 313
 энергия активации термической
 деструкции 299, 319
- Полибутадиеп, см. Бутилкаучук
- Поливинилацетат
 образование уксусной кислоты
 187, 188
 пиролиз в вакууме 189
 продукты деструкции 189
- Поливинилиденфторид
 выход HF 160, 318
 остаток от пиролиза, элемен-
 тарный состав 161
 относительная термическая ста-
 бильность в атмосфере кисло-
 рода 183
 — — — в вакууме 160
 пиролиз в вакууме при высоких
 температурах 157
 — — — при умеренных темпе-
 ратурах 162
 продукты деструкции 157
 скорость деструкции 163
 стабилизация при пиролизе 160
 температура полураспада (T_h)
 159
- Поливинилиденхлорид
 пиролиз в атмосфере азота 180
 продукты деструкции 181
- Поливиниловый спирт
 образование H_2O 188
 пиролиз в вакууме 189
 продукты деструкции 189
- Поливинилфторид
 выход HF 160, 318
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 160
- пиролиз в вакууме 157
 продукты деструкции 157
- Поливинилхлорид
 выход HCl 176, 318
 пиролиз в азоте 180
 — в вакууме 175
 продукты деструкции 176, 177
 скорость деструкции 179
 энергия активации деструкции
 177
- Поливинилциклогексан
 выход мономера 99, 101
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 309
 пиролиз 100
 продукты деструкции 100
 скорость деструкции 101
 температура полураспада (T_h) 311
 энергия активации термической
 деструкции 101, 319
- Полигексафторпентенадипат, отно-
 сительная термическая стабиль-
 ность в вакууме 181
- Поли- α -дейтеростирол
 выход мономера 89, 316
 молекулярный вес частично де-
 структурированного полимера 83
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 309
 пиролиз в вакууме 84
 продукты деструкции 85
 скорость деструкции 85
 температура полураспада (T_h)
 311
 энергия активации термической
 деструкции 86, 89, 319
- Поли- β -дейтеростирол
 выход мономера 89, 316
 пиролиз в вакууме 84
 продукты деструкции 85
 скорость деструкции 85
 температура полураспада (T_h)
 312
 энергия активации термической
 деструкции 86, 89, 319
- Поли- n -2,6-дибромфениленоксид
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 182
 пиролиз в вакууме 185
- Полидивинилбензол
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 96
 пиролиз в вакууме 91
 скорость деструкции 98
 температура полураспада (T_h)
 312

- энергия активации термической деструкции 98
- Поли-*n*-2,5-диметилфениленметилен**, относительная термическая стабильность в вакууме 183
- Поли-*n*-2,5-диметоксифениленэтилен**, относительная термическая стабильность в вакууме 183
- Поли-*n,n'*-дифениленметилен**, относительная термическая стабильность в вакууме 183
- Поли-*n*-2,6-дихлорфениленоксид**
относительная термическая стабильность в вакууме 183
пиролиз в вакууме 185
- Полиизобутилен**
выход мономера 129, 133, 205, 316, 317
молекулярный вес частично деструктированного полимера 138
относительная термическая стабильность в вакууме 309
пиролиз в вакууме при высоких температурах 131
— — — при низких температурах 127
продукты деструкции 129, 133
скорость деструкции 135, 136
температура полураспада (T_h) 211
энергия активации термической деструкции 136, 319
- Полиизопрен**
выход дипентена 232
— мономера 232, 238
масс-спектрограммы продуктов деструкции 237
относительная термическая стабильность в вакууме 230
пиролиз в вакууме 229
продукты деструкции 231
скорость деструкции 241
температура полураспада (T_h) 230, 310
- Полиизопрен (*транс*)**
выход дипентена 232
— мономера 232, 238
масс-спектрограммы продуктов деструкции 237
относительная термическая стабильность в вакууме 230
пиролиз в вакууме 239
продукты деструкции 231
температура полураспада (T_h) 230
- Полиизопрен (*цис*)**
выход дипентена 232, 236
— мономера 232, 236, 238
добавки, влияние на пиролиз 235
масс-спектрограммы продуктов деструкции 237
относительная термическая стабильность в вакууме 230
пиролиз в вакууме 228, 229, 236
продукты деструкции 231, 236
скорости деструкции вулканизованного 239
— — невулканизованного 239
температура полураспада (T_h) 230
- Полимер диамидина перфторглутаровой кислоты**
пиролиз в вакууме 170
продукты пиролиза 171
скорость деструкции 171
энергия активации термической деструкции 171
- Полиметилакрилат**
выход мономера 205, 316
относительная термическая стабильность в вакууме 309
пиролиз в вакууме 203
продукты деструкции 204
скорость деструкции 206
температура полураспада (T_h) 310
энергия активации термической деструкции 206, 319
- Полиметилакрилонитрил**
выход мономера 215
пиролиз в вакууме 215, 216
продукты деструкции 215
- Полиметилен**
выход мономера 316
молекулярный вес частично деструктированного полимера 108
относительная термическая стабильность в вакууме 160, 248, 294
пиролиз в гелии 112
— в вакууме при высоких температурах 112
— — — при умеренных температурах 110, 118, 119
продукты пиролиза 110, 111
энергия активации термической деструкции 136, 319
- Полиметилметакрилат**
анализ продуктов методом газовой хроматографии 198

- выход мономера 316, 317
 молекулярный вес частично де-
 структурированного полимера
 191, 193
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 309
 пиролиз в вакууме при высоких
 температурах 197
 — — — умеренных темпе-
 ратурах 195
 продукты деструкции 196, 197
 скорость деструкции в вакууме
 199
 термическая стабильность в за-
 висимости от длины цепи 194
- Поли- α -метилстирол**
 выход мономера 79
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 309
 пиролиз в вакууме при высоких
 температурах 72
 — — — умеренных темпе-
 ратурах 71, 76—78
 продукты деструкции 73
 скорость деструкции 75, 77, 89
 температура полураспада (T_h)
 310
 энергия активации термической
 деструкции 89
- Поли- m -метилстирол**
 выход мономера 89
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 88
 пиролиз в вакууме 86
 продукты деструкции 87
 скорость деструкции 87
 температура полураспада (T_h)
 311
 энергия активации термической
 деструкции 89, 319
- Полиоксиметилен**
 выход мономера 252
 пиролиз в вакууме 244
- Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол**
 выход мономера 164
 пиролиз в вакууме 165
 продукты пиролиза 164
 скорость деструкции в вакууме
 169
 температура полураспада (T_h)
 166
 энергия активации термической
 деструкции 168, 319
- Полиперфторвинилфениловый эфир**
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 173
 пиролиз в вакууме 173
 выход мономера 174
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 173
 пиролиз в вакууме 173
 температура полураспада (T_h)
 174
 энергия активации термической
 деструкции 174
- Полиперфторпропилен**
 выход мономера 174
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 173
 пиролиз в вакууме 173
 температура полураспада (T_h)
 310
- Полиперфторхлоргептадиен**
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 173
 пиролиз в вакууме 173
 температура полураспада (T_h)
 174
 энергия активации термической
 деструкции 174
- Полипропилен**
 выход мономера 128, 252, 317
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 248
 пиролиз в вакууме при высоких
 температурах 134
 — — — при умеренных темпе-
 ратурах 127
 продукты деструкции 128, 129,
 132
 скорость термической деструк-
 ции 134, 136
 температура полураспада (T_h)
 312
 энергия активации термической
 деструкции 319
- Полипропиленоксид атактический**
 выход мономера 252, 316
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 248
 пиролиз в вакууме 247
 продукты деструкции 245
 скорость деструкции 249, 251
 температура полураспада (T_h) 249
 энергия активации термической
 деструкции 251, 319
- Полипропиленоксид изотактический**
 выход мономера 252, 316
 относительная термическая ста-
 бильность в вакууме 248
 пиролиз в вакууме 245

- продукты деструкции 247
 скорость деструкции 250, 251
 температура полураспада (T_h) 249
 энергия активации термической деструкции 251, 319
- Полистирол**
 выход димера 33
 — мономера 33, 56, 89, 317
 молекулярный вес частично деструктированного полимера 35, 37, 38
 относительная термическая стабильность в вакууме 294, 309
 пиролиз в азоте 33
 — в вакууме при высоких температурах 50
 — — — при умеренных температурах 57, 62, 63, 66
 продукты деструкции 44—46, 52, 54
 скорость деструкции 57, 59, 60, 61, 65
 температура полураспада (T_h) 311
 энергия активации термической деструкции 89, 319
- Полистирол гидрированный см. Поливинилциклогексан**
- Полистирол сшитый**
 относительная термическая стабильность в вакууме 96
 пиролиз в вакууме 91
 продукты деструкции 93
 скорость деструкции 98
 температура полураспада (T_h) 96
 энергия активации термической деструкции 98
- Поли-*n*-тетраметилфениленметилен,**
 относительная термическая стабильность в вакууме 183
- Политетрафторэтилен**
 влияние газов на термическую деструкцию 152
 выход мономера 151
 относительная термическая стабильность в вакууме 160, 181, 309
 пиролиз в вакууме при высоких температурах 151, 182, 183
 — — — умеренных температурах 144, 146, 147
 продукты деструкции в вакууме 152
 скорость деструкции 147, 148
- температура полураспада (T_h) 159
 энергия активации термической деструкции 148, 319
- Политривинилбензол**
 остаток от пиролиза, элементарный состав 97
 относительная термическая стабильность в вакууме 96
 пиролиз в вакууме при высоких температурах 95
 — — — умеренных температурах 91
 продукты деструкции 94, 97
 скорость деструкции 98
 стабилизация за счет сшивки 213
 энергия активации термической деструкции 98
- Политрифторвинилфениловый эфир**
 относительная термическая стабильность 173
 пиролиз в вакууме 174
- Поли- α,β,β -трифторстирол**
 выход мономера 166, 316
 относительная термическая стабильность в вакууме 294
 пиролиз в вакууме 165
 продукты деструкции 166, 168
 температура полураспада (T_h) 164
 энергия активации термической деструкции 167, 319
- Политрифторхлорэтилен**
 выход мономера 153, 316
 относительная термическая стабильность в кислороде 183
 — — — в вакууме 181
 пиролиз в вакууме 153—155
 продукты деструкции 153, 154
 скорость деструкции 155
 температура полураспада (T_h) 312
 энергия активации термической деструкции 154, 184, 319
- Политрифторэтилен**
 выход HF 160, 318
 относительная термическая стабильность в вакууме 160
 пиролиз в вакууме 157
 продукты деструкции 157
 скорость деструкции 161
 температура полураспада (T_h) 159
- Поли-*m*-фенилен,** относительная термическая стабильность в вакууме 183

- Поли-*n*-фенилен, относительная термическая стабильность в вакууме 183
- Полифениленоксид
 относительная термическая стабильность в вакууме 182
 термическая стабильность в вакууме при температурах от 300 до 800° 185
- Поли-*m*-фениленоксид, относительная стабильность в вакууме 182
- Поли-*n*-фениленоксид, относительная термическая стабильность в вакууме 182
- Поли-*n*-фениленэтилен, относительная термическая стабильность в вакууме 183
- Полиэтилен
 выход мономера 205, 316
 молекулярный вес частично деструктурированного полимера 108
 относительная термическая стабильность в вакууме 248, 309
 пиролиз в вакууме 110, 111, 115, 116, 121
 продукты деструкции 111
 скорость деструкции 114, 117, 123, 128
 температура полураспада (T_h) 312
 энергия активации термической деструкции 114, 122, 136, 319
- Полиэтилен разветвленный
 пиролиз в вакууме 121
 скорость деструкции 122, 123
 температура полураспада (T_h) 312
 энергия активации термической деструкции 122, 136
- Полиэтиленоксид
 выход мономера 258, 316
 относительная термическая стабильность в вакууме 248
 пиролиз в вакууме 244
 продукты деструкции 246, 248
 скорость деструкции 249
 температура полураспада (T_h) 311
 энергия активации термической деструкции 251, 319
- Полиэтилентерефталат
 изменение цвета 288
 продукты деструкции 287, 288
 скорость деструкции 290
 энергия активации термической деструкции 290, 291, 319
- Порядок реакции 14, 15
- Скорость деструкции
 методы измерения по анализу концевых групп 14
 — — по вязкости 14
 — — по давлению 14
 — — по потере веса 13
- Скорость реакции термической деструкции методы определения 13, 14
- Сополимер акрилонитрила и бутадиена см. Бутадиеннитрильный каучук
- Сополимер бутадиена и октафторциклогексадиена-1,3
 относительная термическая стабильность в вакууме 181
 — — — в кислороде 183
- Сополимер бутадиена и стирола см. Бутадиенстирольный каучук
- Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена
 относительная термическая стабильность в атмосфере кислорода 183
 — — — в вакууме 181
- Сополимер 36% винилиденфторида и 64% трифторхлорэтилена
 относительная термическая стабильность в атмосфере кислорода 183
 — — — в вакууме 181
- Сополимер 55% винилиденфторида и 45% трифторхлорэтилена
 относительная термическая стабильность в атмосфере кислорода 183
 — — — в вакууме 181
- Сополимер 77% винилиденфторида и 23% трифторхлорэтилена
 относительная термическая стабильность в атмосфере кислорода 183
 — — — в вакууме 181
- Сополимер *n*-2,6-дибромфениленоксида и *o*-4,6-дибромфениленоксида, относительная термическая стабильность в вакууме 181
- Сополимер диамида перфторглутаровой кислоты и амида перфтормасляной кислоты при соотношении 1 : 1, пиролиз в вакууме 170, 171
 продукты деструкции 171
 скорость деструкции 171
 энергия активации термической деструкции 171

- Сополимер стирола и бутадиена см.
 Бутадиенстирольный каучук
- Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена
 относительная термическая стабильность в атмосфере кислорода 183
 — — — в вакууме 181
- Сополимер трифторнитрозометана и трифторэтилена
 относительная термическая стабильность в атмосфере кислорода 183
 — — — в вакууме 181
- Сополимер *n*-фениленоксида и *o*-4-бромфениленоксида, относительная термическая стабильность в вакууме 182
- Сополимер этилена и пропилена, скорость термической деструкции 125
- Средневесовой молекулярный вес полимеров 16
- Среднечисловой молекулярный вес полимеров 16
- Температура полураспада (T_h) при термической деструкции полимеров 90, 308, 310
- Фенольные смолы
 пиролиз в вакууме 304
 продукты деструкции 304
 скорость деструкции 307
 элементарный анализ остатка 305
 энергия активации термической деструкции 307
- Фортизан
 относительная термическая стабильность 272
 пиролиз в вакууме 259
 продукты деструкции 259
 скорость деструкции 272, 274
 энергия активации термической деструкции 272
- Хлопок см. Целлюлоза хлопковая
- Целлюлоза окисленная
 инфракрасные спектры начального и деструктированного полимеров 264
 пиролиз в вакууме 263
 скорость деструкции 276
- Целлюлоза, триацетат
 влияние солей на пиролиз 261
 относительная термическая стабильность в вакууме 309
 пиролиз в азоте 267
 — в вакууме 261, 267
 продукты деструкции 262, 267
 скорость деструкции 272, 275
 температура полураспада (T_h) 310
 энергия активации термической деструкции 272, 319
- Целлюлоза хлопковая
 влияние солей на пиролиз 266, 271
 инфракрасные спектры начального и деструктированного продуктов 260
 относительная термическая стабильность в вакууме 272
 пиролиз в азоте 267
 — в вакууме 258, 267
 продукты деструкции 258
 скорость деструкции 268, 269, 271
 флэш-пиролиз 255, 272
 хроматографический анализ пиролизата 276
 энергия активации термической деструкции 268
- Энергия активации термической деструкции 13, 319
 перфторуглеродных полимеров и сополимеров при пиролизе в вакууме 184
 — — — — — на воздухе 184

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|------------|
| Предисловие | 5 |
| Предисловие автора | 7 |
| I. Введение | 9 |
| Литература | 17 |
| II. Аппаратура и методики проведения опытов | 18 |
| Литература | 32 |
| III. Полимеры стирола | 33 |
| Полистирол | 33 |
| Молекулярная структура | 33 |
| Молекулярный вес частично деструктированного полистирола | 35 |
| Пиролиз и состав продуктов деструкции | 42 |
| Скорость термической деструкции полистирола | 56 |
| Поли- α -метилстирол | 70 |
| Пиролиз | 70 |
| Скорость деструкции | 74 |
| Поли- α -дейтеростирол и поли- β -дейтеростирол | 81 |
| Поли- <i>m</i> -метилстирол | 86 |
| Сшитые полимеры стирола | 89 |
| Гидрированный полистирол | 99 |
| Литература | 101 |
| IV. Полиолефины | 103 |
| Полиэтилен и полиметилен | 107 |
| Сополимеры этилена и пропилена | 125 |
| Полипропилен и полиизобутилен | 126 |
| Литература | 141 |
| V. Фтор- и хлорзамещенные полимеры | 142 |
| Политетрафторэтилен (тефлон) | 142 |
| Политрифторхлорэтилен (Кель-Ф) | 153 |
| Углеводородные полимеры, содержащие фтор и водород | 156 |
| Поли- α, β, β -трифторстирол и поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол | 163 |
| Полимер диамида перфторглутаровой кислоты и сополимер диамида перфторглутаровой кислоты и амида перфтормасляной кислоты при соотношении 1:1 | 169 |
| Полиперфторпропилен, полиперфторгептен, поли-4-хлорперфторгептадиен-1,6 и политрифторвинилфениловый эфир | 171 |
| Поливинилхлорид и поливинилиденхлорид | 174 |
| Сравнительная термостабильность термостойких полимеров | 181 |
| Литература | 185 |
| VI. Поливинилацетат и поливиниловый спирт | 187 |
| Литература | 189 |
| VII. Полиакрилаты | 190 |
| Полиметилметакрилат | 190 |
| Полиметилакрилат | 202 |
| Литература | 207 |

| | |
|--|-----|
| VIII. Полиакрилонитрилы | 208 |
| Полиакрилонитрил | 208 |
| Полиметакрилонитрил | 215 |
| Литература | 216 |
| IX. Полибутадиен и сополимеры бутадиена со стиролом и акрилонитрилом | 217 |
| Полибутадиен | 217 |
| Сополимеры бутадиена со стиролом и акрилонитрилом | 221 |
| Литература | 227 |
| X. Полиизопрен, натуральный каучук и неопрен | 228 |
| Полиизопрен и натуральный каучук | 229 |
| Неопрен | 241 |
| Литература | 242 |
| XI. Полиалкиленоксиды | 243 |
| Полиоксиметилен | 243 |
| Полиэтиленоксид и полипропиленоксид | 244 |
| Литература | 253 |
| XII. Целлюлозные материалы: хлопковая целлюлоза, гидроцеллюлоза, вязкозный шелк, фортизан, триацетат целлюлозы и окисленная целлюлоза | 254 |
| Литература | 277 |
| XIII. Полиамиды: найлон-6, найлон-6,6 и найлон-6,10 | 278 |
| Литература | 286 |
| XIV. Полиэтилентерефталат | 287 |
| Литература | 291 |
| XV. Полибензил и поли-<i>n</i>-ксилилен | 292 |
| Литература | 302 |
| XVI. Фенольные смолы | 303 |
| Литература | 307 |
| XVII. Заключение | 308 |
| Предметный указатель | 320 |

С. Мадорский

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Редактор *Р. И. КРАСНОВА*

Художественный редактор *Н. А. Фильчагина*. Переплет художника *К. П. Сиротова*

Технический редактор *Н. А. Иовлева*

Сдано в производство 12/1 1967 г. Подписано к печати 11/V 1967 г.
Бумага 60 × 90¹/₁₆ = 10,25 бум. л. 20,5 печ. л. Уч.-изд. л. 18,84.

Изд. № 3/3890. Цена 1 р. 54 к. Зак. 782

(Темплан 1967 г. Изд-ва «Мир» пор. № 72)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9