

Айли КОГЕРМАН

## ПИРОЛИЗНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

(Представил О. Киррет)

В 50-е годы, когда хроматография стала прочно завоевывать свои позиции во всех областях органической химии, специалисты, работавшие над созданием новых полимерных материалов, тоже увлеклись идеей применить метод газожидкостной хроматографии для изучения структуры и свойств высокомолекулярных веществ.

Прежде всего были исследованы возможности газовой хроматографии в изучении термических свойств полимеров, т. е. состава продуктов их термодеструкции. Был разработан метод пиролизной газовой хроматографии (ПГХ), предусматривающий поступление продуктов из зоны пиролиза сразу в колонку хроматографа, с применением пиролизной ячейки, непосредственно соединенной с испарителем хроматографа. В настоящее время метод ПГХ широко привлекается для изучения состава продуктов термодеструкции полимеров.

В те далекие годы, когда в Академии наук Эстонской ССР нынешними академиками О. Эйзенем и Э. Липпмаа в дружеском соревновании были созданы первые хроматографы и налажен промышленный выпуск УХ-1 — одного из первых отечественных хроматографов, в секторе исследования полимеров Института химии АН ЭССР, возглавляемом членом-корреспондентом АН ЭССР О. Кирретом, аспирант Э. Кюллик собрал свою систему ПГХ [1]. Объектами исследований стали химические и природные волокна, целью работы — создание экспресс-методики для идентификации старых и большого количества новых волокон, которые в те годы только-только стали появляться на рынке. Работа завершилась созданием изящной методики для идентификации волокон различной химической структуры — целлюлозных, шерстяных, полиамидных, полиакрилонитрильных, полиэфирных, поливинилхлоридных, поливинилспиртовых [2].

Была предпринята также попытка приспособить метод ПГХ для количественного анализа смеси волокон типа полиэфир—шерсть [3]. Совершенствуя методику разделения продуктов пиролиза, удалось добиться почти невозможного — пирографической расшифровке стало поддаваться большинство полиакрилонитрильных (ПАН) волокон [4]. Следует напомнить, что класс этих волокон включает в себя огромное количество сополимеров акрилонитрила (98—85%) в комбинации с различными другими мономерами (2—15%) или их смесями (рис. 1). Различить их с помощью других химических методов анализа было бы невозможно.

Были сняты пирограммы шерсти и входящих в ее состав аминокислот [5, 6], полиуретановых эластомеров [7] и представителей класса полиамидных волокон [8].

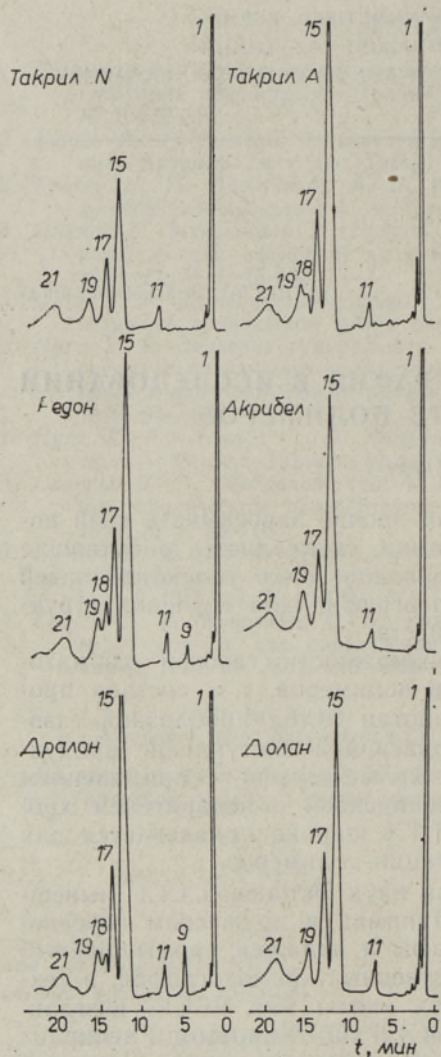


Рис. 1. Пирограммы полиакрилонитрильных волокон. Условия хроматографирования: колонка 3 м × 3 мм, наполнитель ПЭГ 1500/Chromosorb P 60/80 меш. в соотношении 80:20, температура колонки 100 °С, пиролиз 15 с при 500°.

Этот этап работ закончился созданием системы пирограмм всех типов современных волокон, предоставившей возможность быстро идентифицировать по «отпечаткам пальцев» различные волокнистые материалы, даже в следовых количествах. Метод нашел применение в криминалистических лабораториях.

С 1975 г. приступили к систематическим исследованиям влияния различных добавок (антипиренов, антиоксидантов, светостабилизаторов, антистатиков, металлических наполнителей, привитых цепей других полимеров и т. д.) на термическую стабильность и состав летучих продуктов термораспада целлюлозы и поликапроамида (ПКА) методом ПГХ. В качестве пиролизной ячейки был применен пиролизатор собственного изготовления (рис. 2), аналогичный сконструированному Э. Кюлликом для идентификации разных химических и природных волокон по пирограммам [1]: кварцевая трубка с образцом (0,1—2,0 мг) вставляется

в нагревательную спираль (рис. 2), изготовленную из платиновой проволоки; пиролизатор продувается в течение 15 мин током газ-носителя (гелия, азота, аргона), образец нагревается 15 с при заданной температуре, и продукт пиролиза в токе газ-носителя поступает в колонку хроматографа и детектор.

Для изучения температурной зависимости скорости выделения отдельных продуктов термораспада целлюлозы и ПКА Э. Хейнсоо разработал новый вариант ПГХ — ступенчатую пиролизную газовую хроматографию (СПГХ). Методика заключается в том, что образец (от 0,1 до 10 мг) подвергается многократным нагревам, температура образца ступенчато повышается через каждые 10—20 °С. После каждого нагрева длительностью 15 с определяется количественный выход отдельных продуктов термораспада [9].

Методом СПГХ были в первую очередь изучены реакции термораспада целлюлозных и ПКА-материалов. Для упрощения работы изучали не полный состав продуктов термораспада полимера, а динамику дегидратации целлюлозы и сопутствующих дегидратации реакций с выделением CO и CO<sub>2</sub>, а также динамику выделения основного продукта термораспада ПКА — капролактама. Сравнивая данные термографи-

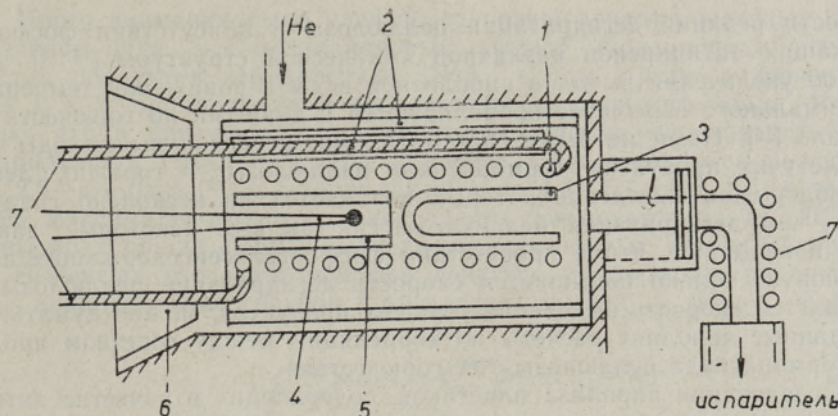


Рис. 2. Схема пиролизатора: 1 — Pt-спираль, 2, 3, 5 — кварцевая трубка, 4 — термомпара, 6 — тефлоновое уплотнение, 7 — медная спираль.

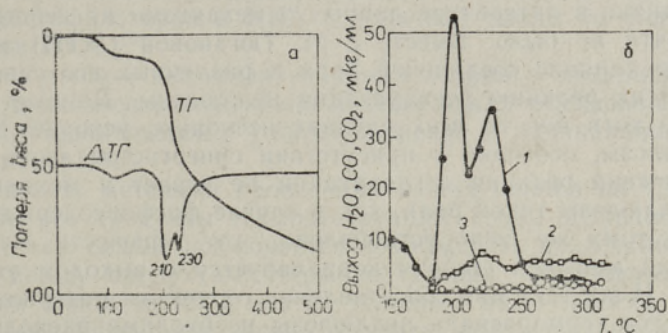


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ (а) и выход летучих продуктов термораспада целлюлозы, сшитой фосфонитриламидом, по данным ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (б):  $\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CO}_2$  (2) и  $\text{CO}$  (3).

метрического анализа (ТГ-анализа) и СПГХ, удалось установить, что максимумы скорости дегидратации целлюлозы (рис. 3) и скорости выделения  $\epsilon$ -капролактама при пиролизе ПКА совпадают с максимумами потерь веса [10]. Данные ТГ-анализа и СПГХ, дополняя друг друга, позволяли лучше понять особенности механизма пиролиза и научиться изменять его в нужном направлении.

Далее были разработаны методики хроматографического разделения и количественного определения легких продуктов пиролиза —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и галогенсодержащих продуктов [11, 12].

Работа проводилась по заказам всесоюзных научно-исследовательских институтов: ВНИИВпроекта, Саратовского политехнического института (СПИ), Киевского института легкой промышленности (КИЛП), Московского текстильного института (МТИ).

Наибольший интерес для нас представляла целлюлоза, в частности ход ее термодеструкции под влиянием различных модификаций.

Как известно, огнезащитное действие соединений фосфора на целлюлозу проявляется прежде всего в повышенной скорости ее дегидратации и образовании карбонизированного слоя. Однако очень многое в механизме действия соединений фосфора на термодеструкцию целлюлозы оставалось неясным из-за сложности и многообразия процессов, сопровождающих пиролизное разложение целлюлозы в присутствии антипиренов. Нами была исследована температурная зависимость

скорости реакции дегидратации целлюлозы в присутствии фосфорсодержащих антипиренов различной химической структуры [13-15]. Данные об увеличении выходов пиролизной воды и понижении температур максимального выхода ее коррелируются с данными по горючести материала [14]. Нами не были систематически исследованы выходы других летучих продуктов термораспада целлюлозы — горючих легких углеводородов, выделение которых начинается на несколько градусов выше, чем дегидратация целлюлозы. Но так как некоторые данные ПГХ показывают, что в присутствии фосфоргалогенсодержащих антипиренов не только повышается скорость дегидратации целлюлозы, но и меняется скорость выделения горючих продуктов, можно думать, что эти данные дополняют расчеты по корреляции между составом продуктов термораспада целлюлозы с ее горючестью.

Исследования пиролиза пластиков, содержащих в качестве антипиренов огнезащитные целлюлозные волокна, показывают, что механизм действия антипирена в этом случае меняется [16].

Среди перспективных антипиренов для целлюлозы следует отметить соединения бора, которые весьма доступны, обладают хорошим огнезащитным эффектом при малых содержаниях и к тому же безвредны. Однако в литературе данных о механизме их действия на полимеры почти не было. Вместе с М. Тюгановой (МТИ) нами было исследовано влияние соединений бора и различных его синергических композиций на реакцию дегидратации целлюлозы. Данные СПГХ показали, что хотя бор во всех случаях несколько ускоряет дегидратацию целлюлозы, особенно в присутствии синергистов азота и галогенов, но все-таки реакция дегидратации не играет в механизме огнезащиты целлюлозы такой роли, как в случае фосфорсодержащих антипиренов. К тому же было установлено, что горючесть материала в большей или меньшей степени коррелируется с выходом углеродного остатка [17]. И все-таки при сопоставлении горючести материала с составом продуктов термораспада целлюлозы необходимо располагать данными по выходу горючих продуктов [18].

Большое практическое и теоретическое значение имела еще одна совместная работа с МТИ — изучение реакции термораспада привитых сополимеров целлюлозы с ПАН.

В производстве углеродного волокна на базе ПАН возникают трудности из-за выделения в процессе пиролиза больших количеств очень ядовитой HCN. На основе наших исследований выяснилось, что при пиролизе привитого сополимера целлюлозы механизм термораспада ПАН меняется, выделяющаяся при пиролизе целлюлозы вода гидролизует нитрильные группы, в результате чего вместо HCN из зоны пиролиза выходит NH<sub>3</sub>. Был найден состав привитого сополимера, который практически исключает выделение HCN при пиролизе сополимера [19].

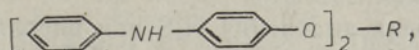
Установлено, что скорость дегидратации целлюлозы зависит от ее надмолекулярной структуры [20], а также, что в присутствии микроколичеств металлов переменной валентности (Fe, Mn) механизм термодеструкции целлюлозы претерпевает изменения [21].

Исследования реакции термодеструкции ПКА были проведены совместно с ВНИИВпроект. Методом ПГХ исследовалось влияние неорганических наполнителей на термостойкость ПКА [22] и было доказано ингибирующее действие высокодисперсного свинца на реакцию термодеструкции ПКА [23].

Изучение влияния ряда применяемых в производстве ковровых материалов антистатиков на термостабильность ПКА показало, что некоторые из них выполняют многофункциональную роль, в частности повышают температурную устойчивость полимера [24].

Много внимания было уделено изучению влияния аминных антиоксидантов ряда  $\omega, \omega'$ -алкандиольных эфиров 4-оксифениламина на состав продуктов термораспада ПКА, в том числе антиоксидантов Н-1 и Н-3, применяемых в производстве капронового корда. Установлено, что в присутствии таких антиоксидантов увеличивается термостабильность ПКА [25, 26], при пиролизе ПКА снижаются выходы СО до 2,6—4,4 раза [25] и  $\epsilon$ -капролактама до 1,4—5,3 раза [27], а температура максимального выхода последнего повышается на 15—20°. Найденны подходящие формы выпуска вышеуказанных стабилизаторов [28].

Выяснено, что ингибирующее действие на термодеструкцию ПКА  $\omega, \omega'$ -алкандиольных эфиров 4-оксифениламина с общей формулой



где  $R = \text{—(CH)}_n\text{—}$ ,  $\text{—(CH}_2\text{—CH}_2)_2\text{—O—}$ ,  $\text{—(CH}_2\text{—CH}_2)_2\text{—S—}$ , находится в прямой зависимости от их химической структуры, т. е. от длины углеводородного радикала и наличия атома серы в его молекуле.

Было также показано ингибирующее действие добавляемой в качестве пластификаторов в ПКА новолачной смолы на реакцию термодеструкции ПКА [29].

Все эти данные выходили за рамки теории о механизме термораспада ПКА, но экспериментально подтверждали высказанное Б. Коварской и М. Левантовской [30] предположение о радикальном механизме термораспада ПКА.

Особенность методики проведения наших опытов по СПГХ состоит в том, что все продукты термодеструкции сразу отдуваются из зоны реакции и тем самым исключается возможность протекания вторичных реакций между продуктами термодеструкции. Образование  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  при пиролизе ПКА в этих условиях мало зависит от присутствия антиоксидантов, что можно считать подтверждением механизма образования их за счет взаимодействия концевых групп ПКА. Данные по количественной температурной зависимости выхода  $\epsilon$ -капролактама были приняты в основу расчета кинетических констант разложения ПКА. Согласно этим расчетам, кажущаяся энергия активации  $E$  реакции образования  $\epsilon$ -капролактама при пиролизе ПКА составляет  $53,8 \pm 0,6$  ккал/моль. Эта цифра совпадает с данными [31], где для определения кинетики выделения  $\epsilon$ -капролактама в условиях динамического температурного режима была привлечена корреляционная хроматография.  $E$  в этой работе определена равной 53,4 ккал/моль. Такие значения энергии активации еще раз свидетельствуют в пользу свободно-радикального механизма термораспада ПКА.

При оценке свойств трудновоспламеняющихся ПКА-материалов до сих пор нельзя считать решенными проблемы их токсичности, не определен полностью состав летучих продуктов, образующихся при их пиролизе и горении. При изучении состава пиролизных газов полезную информацию дает метод ПГХ. С его помощью были исследованы ПКА-волокна, содержащие структурнопряденные антипирены. Было показано, что как фосфорсодержащие антипирены, так и галогенсодержащие в синергизме с  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ускоряют дегидратацию ПКА и в то же время снижают выход СО и  $\text{CO}_2$  [32]. Выход  $\text{CH}_4$ , бензола, толуола мало зависит от присутствия антипирена [33]. Скорость дегидратации ПКА повышается и в присутствии химически связанного галогенсодержащего антипирена в молекуле привитого сополимера ПКА с 5-метил-2-винил-пиридином [34].

При пиролизе галоген- и фосфорсодержащих антипиренов обязательно выделяются  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PH}_3$  и др. Для определения

подобных продуктов была собрана установка — пиролизатор, колонка хроматографа (стекло, фторсодержащий наполнитель (Полихром-1 или Анапорт Т-6) и нанесенный на него  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  и  $\text{K}_2\text{ZnF}_6$ ) и кулонометрическая система анализа АС-1 производства СКБ АН ЭССР [12]. С помощью этой системы были найдены галоген- и фосфорсодержащие продукты при пиролизе галогенфосфорсодержащих антипиренов и ПКА в композиции с этими антипиренами. Но так как все эти соединения очень реакционноспособны, то количественное определение их в такой системе оказалось невозможным. В продуктах разложения фосфорсодержащих антипиренов был идентифицирован фосфин, а также показана возможность разделения фосфорсодержащих продуктов разложения в колонке с полихромом.

Изучение динамики выделения  $\text{H}_2\text{S}$  при пиролизе шерсти, содержащей в качестве антипиренов  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  и  $\text{K}_2\text{ZnF}_6$ , показало, что их присутствие подавляет выделение этого газа и повышает термостойкость шерсти приблизительно на  $50^\circ$ .

Совместно с А. Шевченко (КИЛП) было исследовано влияние светостабилизаторов на термическую устойчивость полиформальдегидных волокон [35–37]. По уменьшению выходов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в продуктах их термораспада в присутствии аминных светостабилизаторов было показано, что эти соединения служат одновременно и эффективными термостабилизаторами для полиформальдегидных волокон.

Метод СПГХ был применен (совместно с С. Артеменко (СПИ)) для изучения влияния хлорсодержащих ПАН-волокон, добавляемых в качестве антипирена к фенолоформальдегидным пластикам [38]. Было установлено, что огнезащитные свойства пластика зависят не столько от общего содержания хлора в композиции, сколько от структуры хлорсодержащего волокна, а также, что подбором состава волокон в композиции можно снизить выход токсичной  $\text{HCN}$  практически до нуля [39]. Исследование состава продуктов термораспада привитых сополимеров шерсти с ПАН показало, что выход  $\text{HCN}$  значительно снижается в сравнении с ее выходом при разложении гомополимеров [40].

Целью данного обзора было показать, какие широкие возможности предоставляет исследователям полимерных систем несложная экспресс-методика пиролизной газовой хроматографии и каких успехов можно было бы добиться, если оснастить системы масс-спектрометром или другой аппаратурой для быстрой идентификации продуктов пиролиза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kirret, O., Küllik, E. Looduslike ja keemiliste kiudainete identifitseerimisest gaasikromatograafilisel meetodil. — ENSV TA Toim. Füüs. Matem. ja Tehn. Ser., 1964, XIII, nr. 1, 15–21.
2. Kupper O., Кюллик Э. Качественный анализ волокон методом пиролизной газовой хроматографии. — Изв. АН ЭССР. Сер. физ. матем. и техн. наук, 1966, XV, № 2, 252–259.
3. Küllik, E. Kirret, O. Villa ja polüesterkiu segu kvantitatiivsest analüüsist pürolüüsi-gaasikromatograafia meetodil. — ENSV TA Toim. Füüs. Matem. ja Tehn. Ser., 1965, XIV, nr. 1, 133–140.
4. Kirret, O., Küllik, E., Lüüs, M. Polüakrüülnitriil- ja multipolümerisaatkiudude identifitseerimine pürolüüsi-gaasikromatograafia meetodil. — ENSV TA Toim. Keem. Geol., 1971, 20, nr. 2, 97–100; Kupper O., Кюллик Э., Люйс М. Анализ азотсодержащих волокон методом пиролизной газовой хроматографии. — В кн.: Первый Всесоюзный симпозиум по реакционной газовой хроматографии Таллин, 6–8 июля 1971 г. Тезисы докл. Таллин, 1971, 29.
5. Kirret, O., Küllik, E., Lüüs, M. Alifaatsete monoaminokarboksüülhapete pürolüüsi produktide uurimine gaasikromatograafilisel meetodil. — ENSV TA Toim. Keem. Geol., 1969, 18, nr. 4, 307–311; Kirret, O., Küllik, E., Lüüs, M. Aminohapete pürolüüsi gaasikromatograafiline analüüs. — ENSV TA Toim. Keem. Geol., 1970, 19, nr. 3, 183–185.

6. Kirret, O., Küllik, E. Pyrolyse-Gaschromatographie von Aminosäuren und Protein-lasern. — In: Internationale Wolltextil-Forschungskonferenz, V. Aachen 2—11. Sept. 1975, Aachen, 1975, 523—537.
7. Kirret, O., Küllik, E. Analyse der Polyurethan-Elastomerfasern mittels der Pyrolyse-Gaschromatographie. — Z. ges. Text.-Ind., 1969, 71, 169—171; Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1969, 18, № 3, 211—217.
8. Kirret, O., Küllik, E. Pyrolyse-Gaschromatographie der Chemiefaserstoffe. — Lenzig. Ber., 1974, 36, Febr., 222—228; ENSV TA Toim. Keem. Geol., 1974, 23, nr. 2, 125—136.
9. Heinsoo, E., Kogerman, A., Kirret, O., Coupek, J., Vilkova, S. Stepwise pyrolysis-gas chromatography of viscose fibres. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, N 2, 131—139.
10. Heinsoo, E., Kogerman, A. Stepwise pyrolysis-gas chromatography of nylon-6. — In: Proceedings of the 3rd Danube Symposium on Chromatography, 31. aug.—4. sept. 1981, Siótok, Hungary, 143—146.
11. Киррет О., Когерман А., Круль М., Хейнсоо Э. Применение пиролитической газовой хроматографии для изучения реакции термодеструкции полимерных материалов. — Деп. в ВИНТИ 02. 81 № 2014603.
12. Когерман А. О применении кулонометрического детектора для количественной оценки состава неорганической части продуктов термодеструкции полимерных материалов. — В кн.: IV Всесоюзная конференция по аналитической химии органических соединений, Москва, 7—9 янв. 1980. Тезисы докл. М., 1979, 74.
13. Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Ю., Уусталу Я. Э. Ступенчатая пиролизная газовая хроматография — методика для характеристики термической стабильности материалов. — В кн.: Третья Всесоюзная конференция по аналитической химии, II. Тезисы докл. Минск, 1979, 302—303.
14. Вилкова С., Артеменко С., Тюганова М., Когерман А., Киррет О., Хейнсоо Э. Влияние химического состава антипирена в огнезащищенных вискозных волокнах на свойства композиционных материалов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 4, 251—256.
15. Домбург Г., Россинская Г., Добеле Г., Микельсон А., Лукс Р., Хейнсоо Э., Ефремов В. Возможности исследования кинетики выделения воды, образующейся в процессе термодеструкции углеводов. — В кн.: Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь, 1983, 11—16.
16. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Ю., Круль М. А. Исследование влияния огнезащищенных вискозных тканей на процесс горения эпоксидных органо-пластиков. — Высокомолекул. соединения, 1980, А22, № 5, 1071—1077.
17. Когерман А. Р., Тюганова М. А., Киррет О. Г., Хейнсоо Э. Ю. О составе продуктов пиролиза целлюлозы, модифицированной борсодержащими антипиренами. — В кн.: Горение полимеров и создание ограниченно горящих материалов. Тезисы докл. V Всесоюз. конф. 7—9 сент. 1983 г. Волгоград, 1983, 38.
18. Kogerman, A., Kirret, O., Tjuganova, M., Bokova, N. The mechanism of action of boroncontaining antipyrenes on cellulose. — In: JUPAC 29th Symposium on Macromolecules «Macro» 1983. Abs. Bucharest, 1983, 275.
19. Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Ю., Киррет О. Г., Абрамов М. В., Станченко Г. И., Морин Б. П. Исследование реакции термодеструкции привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии. — В кн.: Физико-химические проблемы производства волокон, I. Препринты III Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981, 238—245.
20. Шевченко А., Когерман А., Круль М., Хейнсоо Э., Бокова С., Киррет О. Исследование пиролиза вискозных волокон методом пиролитической газовой хроматографии. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 17—22.
21. Kogerman, A., Kirret, O., Schevtšenko, A., Heinsoo, E. Über die Einwirkung von Eisen(II)- und Mangan(II)Salze auf den thermischen Abbau der Cellulose. — Acta Polym., 1985 (в печати).
22. Когерман А. Р. К вопросу о применении методики пиролизной газовой хроматографии для количественного определения состава летучих продуктов термодеструкции огнезащищенных полимерных материалов. — В кн.: Огнезащищенные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Тезисы докл. совещ., Таллин, 19—21 окт. 1981 г. Таллин, 1981, 17—18.
23. Онда О., Кутьина Л., Когерман А., Харитинич Н. Влияние высокодисперсного свинца на термодеструкцию ПКА. — Укр. хим. журн., 1978, 44, № 5, 526—528.
24. Полуденная В., Круль М., Киррет О., Осокина В., Кутьина Л., Когерман А. К вопросу о термостабильности капроновых нитей, содержащих антистатический препарат. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 1, 44—46.
25. Krull, M., Kogerman, A., Kirret, O., Kutygina, L., Zapolski, D. Pyrolysis gas chro-

- matography of capron (nylon-6) fibre stabilized with ethers of 4-oxydiphenylamine. — *J. Chromatogr.*, 1977, 135, 212—216.
26. Когерман А. Р., Круль М. А., Киррет О. Г., Кутыгина Л. В. О возможностях применения пиролизной газовой хроматографии для характеристики термостабильных волокон. — В кн.: Новые модифицированные волокна, 4. Препринты II Междунар. симп. по хим. волокнам, Калинин, 25—30 мая 1977. Калинин, 1977, 45—58.
  27. Когерман А., Кутыгина Л., Василенко Г., Киррет О. Изучение влияния антиоксидантов типа эфиров 4-оксидифениламина на реакцию термодеструкции поликапроамида методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1982, 31, № 1, 74—77.
  28. Киррет О., Кутыгина Л., Круль М., Сердюкова М., Василенко Г., Рожанчук В., Когерман А. Исследование влияния различных выпускных форм термостабилизатора Н-1 на термоокислительную деструкцию стабилизированного поликапроамида. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1980, 29, № 2, 154—156.
  29. Артеменко С., Кононенко С., Киррет О., Когерман А. Повышение термостойкости композиционных материалов, армированных капроном. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1982, 31, № 4, 263—268.
  30. Коварская Б., Блюменфельд А., Левантовская М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М., 1977, 24.
  31. Urbas, E., Kaljurand, M., Küllik, E. Study of the thermal decomposition of polymers by on-line cross-correlation GC. — *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1980, 1, N 3, 213—220.
  32. Когерман А., Хейнсоо Э., Круль М., Киррет О., Еришова Л., Береговая Л., Романович Л. О количественном составе летучих продуктов термодеструкции огнезащитенных ПКА волокон. — В кн.: Состояние и перспективы развития работ по антипиренам. Тезисы докл. Всесоюз. совещ., Саки, сент. 1978 г. Саки, 1978, 31—33.
  33. Когерман А., Хейнсоо Э., Круль М., Киррет О., Урбас Э., Береговая Л., Еришова Л. Состав легких продуктов пиролиза огнезащитенных поликапроамидных волокон. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, 28, № 4, 294—296.
  34. Urbas, E., Kogerman, A., Küllik, E., Kirret, O., Heinsoo, E., Andričenko, Ju. D., Družinina, T. V. Über die quantitative Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte beim thermischen Abbau halogenhaltiger Polyamidfasern. — *Acta Polymer.*, 1980, 31, Heft 4, 264—266.
  35. Круль М., Когерман А., Киррет О., Плыгань Е., Юдин А., Шевченко А. Пиролитическая газовая хроматография полиформальдегидных волокон. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, 27, № 3, 171—175.
  36. Юдин А. В., Шевченко А. С., Непочатых В. И., Плыгань Е. П., Андреева И. Н., Круль М. А., Когерман А. Р. Оценка эффективности стабилизирующих композиций полиформальдегидных волокон. — *Хим. волокна*, 1979, № 4, 18—19.
  37. Плыгань Е. П., Шевченко А. С., Непочатых В. И., Юдин А. В., Круль М. А., Когерман А. Р., Киррет О. Г. Влияние светостабилизаторов на термостойкость полиформальдегидных волокон. — *Хим. волокна*, 1978, № 1, 42—44.
  38. Когерман А. Р., Киррет О. Г., Хейнсоо Э. Ю., Вилкова С. А., Артеменко С. Е. Химический состав продуктов термодеструкции трудновоспламеняющихся пластиков на основе хлорсодержащих волокон. — В кн.: Четвертая научная конференция по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области, I. Тезисы докл. Таллин, 1982, 118.
  39. Панова Л., Когерман А., Артеменко С., Киррет О., Вилкова С., Халтуринский Н. О содержании HCN в газах пиролиза композиционных материалов, армированных полиакрилонитрилсодержащими волокнами. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1984, 33, № 3, 173—176.
  40. Киррет О., Когерман А., Круль М., Урбас Э., Бреусова И. Исследование продуктов пиролиза привитых сополимеров шерсти с полиакрилонитрилом и полистиролом. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, 27, № 2, 120—122.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
23/V 1984



**PÜROLUUSGAASIKROMATOGRAAFIA KASUTAMINE  
POLÜMEERIDE TERMILISTE OMADUSTE UURIMISEL**

Artiklis on antud ülevaade pürolüüsgaasikromatograafia kasutamisest kiudude identifitseerimisel ja mitmesuguste lisandite (antipüreenide, antioksüdantide, fotostabilisaatorite, antistatikute jt.) mõju uurimisel tselluloosi ja polükaproamiidi lagunemisele.

**PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY AT THE INVESTIGATION  
OF THE THERMAL PROPERTIES OF POLYMERS**

A survey is given of the use of pyrolysis gas chromatography for identifying fibres and for investigating the effect of various additives (antipyrenes, antioxidants, photostabilizers, antistatic agents a.o.) on the decomposition of cellulose and polycapromide.