

УДК 543.226+543.544+677.019.35

Айли КОГЕРМАН

## СТУПЕНЧАТАЯ ПИРОЛИЗНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОСТАВА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

(Представил О. Киррет)

Получение как можно более точных данных о составе летучих продуктов термодеструкции полимеров имеет большую научно-практическую ценность в различных аспектах. Так, достоверные данные о кинетике и механизмах этой реакции можно получить лишь путем изучения кинетики выделения каждого из продуктов термодеструкции в отдельности. Утверждения относительно того, что о кинетике и механизмах термодеструкции полимеров можно судить по суммарной потере веса, по суммарному газовыделению или по суммарным тепловым эффектам, есть не что иное, как демагогия, причем дорогостоящая. Или взять другой аспект. Зная состав продуктов термодеструкции полимеров, можно определить их токсичность и, следовательно, провести сравнительную оценку токсичности продуктов горения полимерных материалов. Хотя решению этой проблемы посвящено много трудов и затрачено немало средств, единой методики получения достоверных воспроизводимых данных, характеризующих токсичность продуктов горения органических материалов, до сих пор не существует. Это и понятно, ведь токсичность продуктов горения зависит в основном от доступа воздуха в зону горения, от интенсивности горения продуктов пиролиза и других условий.

В Институте химии АН ЭССР определением состава продуктов термодеструкции полимерных материалов и разработкой соответствующих методов занимаются под руководством академика О. Киррета уже несколько лет [1]. В настоящей статье подводятся дополнительные итоги работы в этом направлении.

### Сравнение методов исследования реакции термодеструкции полимеров

На сегодняшний день на вооружении исследователей находится большое количество методов и приборов, предназначенных для измерения термических характеристик полимеров в процессе их изотермического нагрева или в условиях программируемого линейного повышения температуры. Такие экспериментальные методы можно объединить единым термином «термический анализ» (ТА). При изучении деструкции полимеров наиболее важными из них являются термогравиметрия (ТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). 1-й метод заключается в измерении потерь массы, 2-й и 3-й — в измерении количества тепла, поглощенного либо выделившегося в результате физических и химических превращений в полимере. К группе ТА принадлежит и термический испарительный анализ (ТИА), основанный на газовой выделении. При проведении ТИА осуществляется непрерывное измерение давления летучих продуктов разложения, причем система все время вакуумируется. Величина давления является функцией скорости выделения летучих продуктов,

хотя зависимость между ними и не линейна. В данном случае, в отличие от других методов ТА, продукты разложения можно сразу же направить на анализ другими методами, причем эти продукты представляют собой ряд хорошо разделенных фракций.

Насколько хорошо эти методы ТА дополняют друг друга, можно видеть из рис. 1, где приведены данные о термической деструкции эквимолярного сополимера 2-бромэтилметакрилата и акрилонитрила при нагреве от комнатной температуры до 500 °С со скоростью 10°/мин [2].

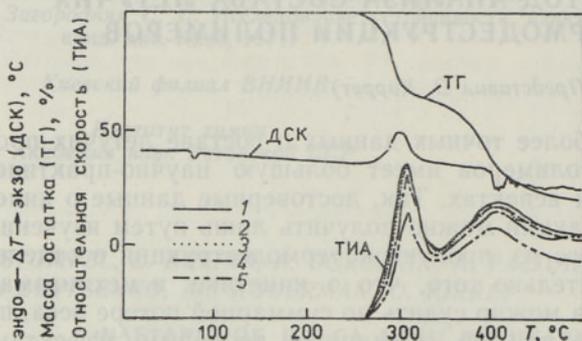


Рис. 1. Исследование эквимолярного сополимера 2-бромэтилметакрилата и акрилонитрила методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термического испарительного анализа (ТИА) [2]. Температура ловушек при ТИА: 0 (1), —45 (2), —75 (3), —100 (4) и —196 °С (5).

Необходимо напомнить, что ТГ и ТИА позволяют наблюдать только за теми реакциями, в ходе которых выделяются летучие продукты. В полимерах же многие реакции термораспада не сопровождаются их выделением (обрыв основной цепи полистирола уже при 200 °С, изменение окраски полиакрилонитрила в первой стадии термодеструкции). Протекание подобных реакций обнаруживается с помощью ДТА, ДСК или термического механического анализа, которым исследуется изменение физических свойств с повышением температуры.

Хотя ТГ и ТИА позволяют получить обширную информацию о реакциях термодеструкции полимеров, ее нужно рассматривать только как предварительную, поскольку она не содержит никаких прямых доказательств, касающихся природы протекающих химических реакций. В связи с этим необходим дополнительный подробный анализ состава продуктов термодеструкции. Здесь годятся такие доступные современные методы, как ИК-спектроскопия, хроматография, масс-спектрометрия.

Данные ТА часто применяют для расчета кинетических параметров термодеструкции — порядка реакции и величины энергии активации — по кривым ТГ. Эти данные весьма полезны для сравнения, например, влияния различных добавок на термические свойства материалов, однако делать на их основе далеко идущие выводы о механизмах реакции не следует. Обсуждаемые кинетические параметры обычно ничего общего не имеют с протекающими первичными процессами разложения.

Все вышесказанное еще раз подтверждает необходимость получения как можно более точных данных о составе продуктов термического разложения полимеров. Рассмотрим в сравнении некоторые полезные в этом отношении методы.

Начнем с пиролизной газовой хроматографии (ПГХ). В этом случае температуру образца быстро поднимают до 500 °С. Продукты сразу же выдувают в колонку хроматографа или в хромато-масс-спектрометр. Пирограммы помогают быстро идентифицировать не только полимеры, но и продукты пиролиза, а также получить порой ценную информацию о механизмах реакции термодеструкции полимеров.

Этот метод не позволяет, конечно, установить механизмы инициирования и начальных стадий разложения. Для этих целей разрушение молекул нужно проводить в более мягких условиях и в несколько стадий.

Многие исследователи при изучении термодеструкции различных модифицированных полимеров пользуются разновидностью ПГХ — ступенчатой пиролизной газовой хроматографией (СПГХ). Метод СПГХ относительно прост и не требует очень сложной аппаратуры [3]. Образец 0,5—2 мг взвешивается в кварцевый капилляр, температура образца ступенчато поднимается от 100 до 600 °С (700 °С). Образец нагревается в течение 15 с в токе газа-носителя. Продукты пиролиза выдуваются из зоны реакции в колонку хроматографа. Какие из многих продуктов пиролиза определяются, это зависит от условий хроматографирования. Разработанный нами метод СПГХ позволяет определять как легкие ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$  и др.), так и тяжелые ( $\epsilon$ -капролактамы) летучие продукты термодеструкции разных целлюлозных, поликапроамидных, полиакрилонитрильных волокон и композиционных материалов на их основе [1] (см. рис. 2).

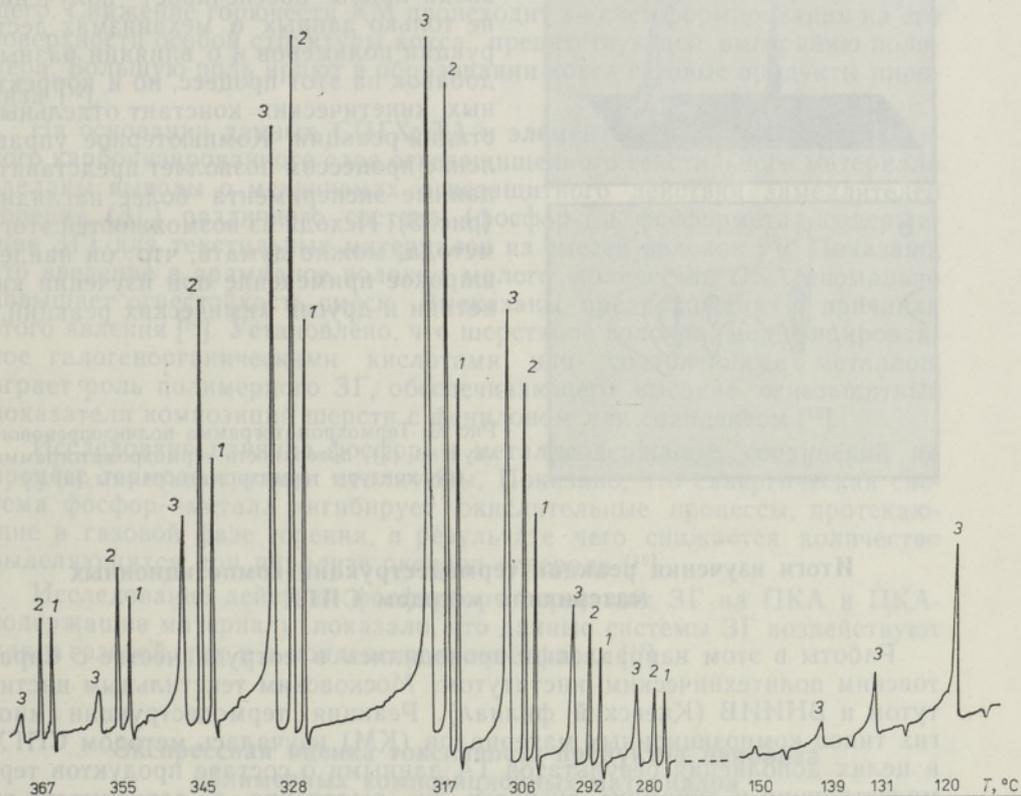
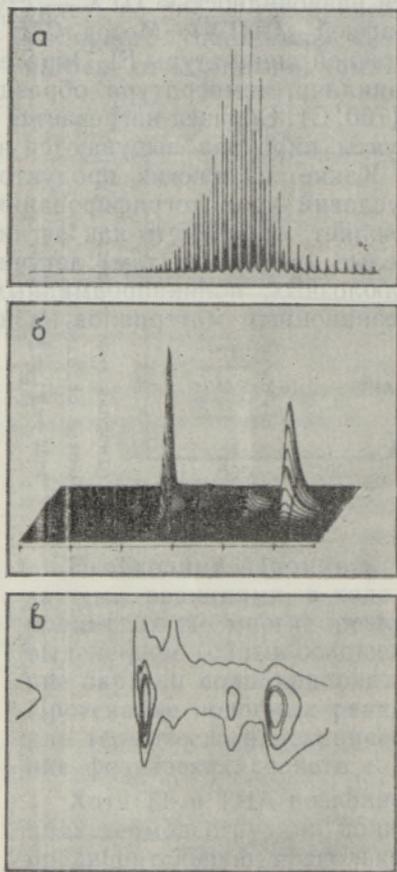


Рис. 2. Пирограмма целлюлозы (нагрев ступенчатый в пределах 120—370 °С, пиролиз 15 с в токе гелия, колонка длиной 2,4 м и диаметром 4 мм, наполненная Сепароном  $\text{CHN}$  0,16—0,20 мм, температура 90 °С, скорость газа-носителя 50 мл/мин). Пики: 1 —  $\text{CO}$ , 2 —  $\text{CO}_2$ , 3 —  $\text{H}_2\text{O}$ .

Метод СПГХ дает хорошие результаты при сравнении действия разных добавок (антипиренов) на отдельные реакции термодеструкции полимера (дегидратация, выделение мономера при разложении поликапроамида) и превосходно дополняет ТА при выяснении механизмов разложения разных полимеров — привитых сополимеров целлюлозы с

полиакрилонитрилом [4], целлюлоз, содержащих химически связанный фосфор [5]. Однако при использовании кинетических данных СПГХ не следует забывать, что они получены в условиях ступенчатого поднятия температуры.



В последнее время в Институте химии АН ЭССР разработан метод т.н. термохроматографии [6-8], который позволяет изучать процессы разложения высокомолекулярных соединений посредством хроматографического анализа выделяющихся летучих продуктов в условиях программированного нагрева. Методом предусматривается многоразовое переключение потока газа из реактора в колонку хроматографа под управлением компьютера. При правильном выборе режима хроматографирования такая методика ввода пробы обеспечивает получение не только данных о механизмах деструкции полимеров и о влиянии разных добавок на этот процесс, но и корректных кинетических констант отдельных стадий реакции. Компьютерное управление процессом позволяет представить данные эксперимента более наглядно (рис. 3). Исходя из возможностей этого метода, можно думать, что он найдет широкое применение при изучении кинетики и других химических реакций.

Рис. 3. Термохроматограмма полиизопренового каучука (а), поверхность термохроматограммы (б), контуры термохроматограммы (в) [7].

### Итоги изучения реакции термодеструкции композиционных материалов методом СПГХ

Работы в этом направлении проводились в сотрудничестве с Саратовским политехническим институтом, Московским текстильным институтом и ВНИИВ (Киевский филиал). Реакция термодеструкции многих типов композиционных материалов (КМ) изучалась методом СПГХ в целях дополнения результатов ТА данными о составе продуктов термодеструкции и динамике скорости их выделения в зависимости от температуры реакции. Выяснен механизм термодеструкции полимеров в присутствии разных добавок — целлюлозы, поликапроамида (ПКА), полиакрилонитрила (ПАН) [7].

Интересные практические результаты получены при изучении влияния добавок на термодеструкцию сополимера целлюлозы с ПАН (волоконно мтилон, выпускаемый в промышленных масштабах) [9]. На основе полученных данных (температурные зависимости выходов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ) был предложен механизм термодеструкции сополимера. Было установлено взаимное влияние целлюлозной и ПАН-составляющих, приводящее к увеличению коксового остатка, снижению содержания левоглюкозана и цианистого водорода и повышению содержания

воды в продуктах термораспада по сравнению с целлюлозой и ПАН, взятыми в отдельности [9]. Одновременно были сделаны практические выводы об оптимальном составе сополимера, при пиролизе которого выделяется минимальное количество синильной кислоты.

Следующий цикл работы был посвящен изучению влияния различных неорганических добавок, дополнительно интенсифицирующих процесс дегидратации целлюлозы (бор, фосфорсодержащие соединения). Экспериментально подтверждено каталитическое влияние карбоксильных групп, а также солей некоторых тяжелых металлов на реакцию полициклизации цепей ПАН. Показано, что с помощью указанных добавок можно в значительных пределах изменять характер пиролизных процессов [9, 10].

Практически ценными являются данные СПГХ при изучении лековых композиций [11].

Совмещением методов рентгеноспектрального анализа с методами ТА и СПГХ изучен процесс коксообразования при горении эпоксидных КМ. Показано, что фосфорсодержащие антипирены, входящие в состав вязкозного огнезащитного волокна, не переходят в состав связующего. Снижение горючести КМ происходит за счет формирования на его поверхности особой структуры кокса, препятствующей выгоранию полимера. Большую роль играют в образовании кокса газовые продукты пиролиза [12].

На основании данных СПГХ, ТА и элементного состава поверхностного карбонизированного слоя огнезащитного текстильного материала сделаны выводы о механизмах огнезащитного действия замедлителей горения (ЗГ) различного состава (фосфор- и фосформеталлсодержащие ЗГ) для текстильных материалов из смесей волокон [13]. Показано, что введение в арамидное волокно малого количества ПКА аномально повышает огнестойкость смеси. Высказаны предположения о причинах этого явления [14]. Установлено, что шерстяное волокно, модифицированное галогенорганическими кислотами или соединениями металлов, играет роль полимерного ЗГ, обеспечивающего высокие огнезащитные показатели композиций шерсти с фенилоном или спандексом [15].

Исследовано влияние фосфор- и металлсодержащих соединений на процесс термодеструкции целлюлозы. Показано, что синергическая система фосфор—металл ингибирует окислительные процессы, протекающие в газовой фазе горения, в результате чего снижается количество выделяющихся при пиролизе оксидов углерода [16].

Исследование действия фосфорборсодержащих ЗГ на ПКА и ПКА-содержащие материалы показало, что данные системы ЗГ воздействуют как в газовой, так и в конденсированной фазах [17].

### **Экспрессная оценка токсичности продуктов пиролиза полимерных композиционных материалов**

Определение токсичности продуктов горения полимерных материалов разными методами не дает воспроизводимых результатов. Поэтому сравнивать токсичность продуктов горения новых полимерных материалов, в том числе и огнезащитных КМ, целесообразно косвенным путем, т. е. определением токсичности продуктов пиролиза материала. Сделать это возможно, если точно диагностировать состав продуктов пиролиза. Такой «обходной» путь может дать полезную информацию при разработке новых материалов. Проверив содержание и температурную зависимость выделения ядовитых газов (HCN, CO, H<sub>2</sub>S), можно будет выбирать приемлемый состав КМ. Большую пользу в этом плане может оказать метод СПГХ.

Из всех возможных продуктов пиролиза наиболее ядовитыми являются оксиды углерода, формальдегид, неизбежный компонент пиролиза всех азотсодержащих полимеров HCN и H<sub>2</sub>S. Разными модификациями можно подавлять выделение этих и многих других вредных соединений.

Выделение большого количества очень опасной для человека HCN имеет место в производстве углеродных материалов из ПАН волокна. Из исходных материалов для углеродных волокон перспективен сополимер целлюлозы с ПАН — мтилон. Методом СПГХ можно быстро установить оптимальный состав сополимера, т.е. соотношение в нем целлюлозы и ПАН, и добиться тем самым минимального выхода HCN при термоокислительной деструкции [4]. Такой состав волокна позволяет создать производство, наименее безопасное для окружающей среды и работающего персонала.

При пиролизе пластиков, армированных ПАН волокнами, также выделяется большое количество HCN, вплоть до фатального при пожаре. С помощью экспресс-метода СПГХ удалось подобрать такой состав смеси волокон ПАН с поливинилхлоридным волокном, при пиролизе которой HCN выделяется в следовых количествах (рис. 4) [18, 19].

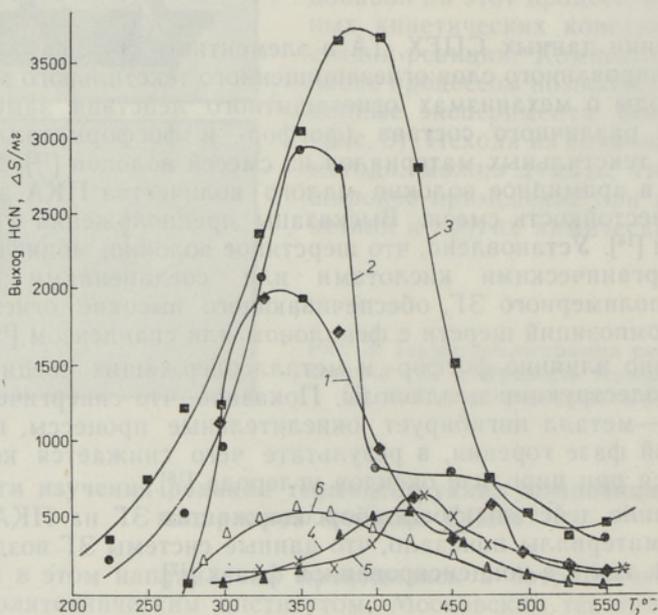


Рис. 4. Зависимость выхода HCN от температуры пиролиза и состава смеси волокон и композиционных материалов на их основе [19]: 1 — ПАН волокно, 2 — сополимерное АН/ВХ волокно, 3 — композиция на основе АН/ВХ волокон, 4 — механическая смесь ПАН—ПВХ волокон, 5 — композиция на основе смеси ПАН—ПВХ волокон, 6 — модифицированное ПАН волокно.

При пиролизе шерсти выделяется H<sub>2</sub>S. Данные исследования температурной зависимости выхода H<sub>2</sub>S показали, что огнезащитная обработка шерстяного материала солями K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> снижает общий выход H<sub>2</sub>S (рис. 5) и одновременно смещает начало его выделения в сторону более высоких температур [3].

Присутствие в продуктах пиролиза ПКА ε-капролактама, конечно, повышает их ядовитость. Антиоксиданты типа эфиров 4-оксифенил-амин снижают выход и ε-капролактама [20], и СО [21] (рис. 6).

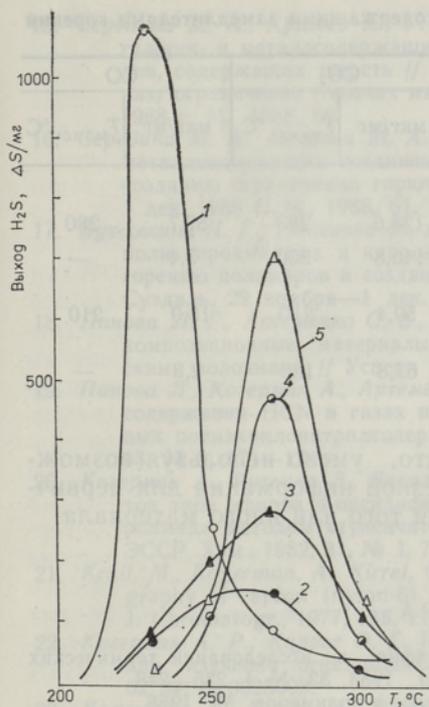


Рис. 5. Зависимость выхода  $H_2S$  от температуры пиролиза и содержания антипирена: 1 — шерсть, 2 — шерсть + 1%  $K_2TiF_6$ , 3 — шерсть + 2,5%  $K_2TiF_6$ , 4 — шерсть + 6%  $K_2ZrF_6$ , 5 — шерсть + 4%  $K_2ZrF_6$ .

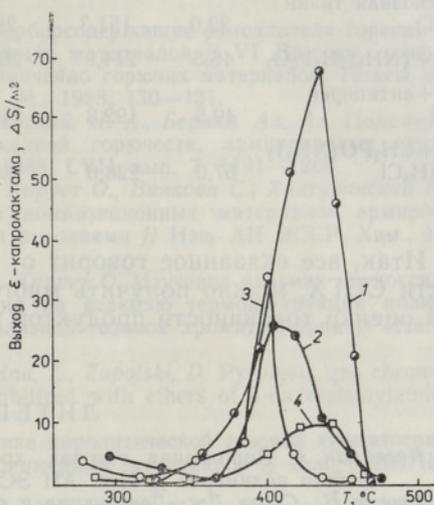


Рис. 6. Зависимость выхода  $\epsilon$ -капролактама от температуры пиролиза и стабилизатора: 1 — ПКА, 2 — ПКА + 0,5% HC-2, 3 — ПКА + 0,1% HC-2, 4 — ПКА + 0,5% HC-1.

Можно привести и другие примеры направленного снижения ядовитых продуктов пиролиза с помощью ЗГ. Так, пиролиз целлюлозы, модифицированной фосфорсодержащими ЗГ, протекает с повышенным выходом воды и углерода, а выделение весьма опасных при пожаре  $CO$  и  $CO_2$  заметно уменьшается (рис. 7, таблица) [22]. Исследование борсодержащих ЗГ в синергизме с азотом и галогенами показало, что продуманным отбором состава ЗГ можно добиться подавления выходов  $CO$  и  $CO_2$  [23]. В присутствии азот-, галоген- и сурьмасодержащих антипиренов выделение  $CO$  снижается, а  $CO_2$  увеличивается (при пиролизе целлюлозы) [24].

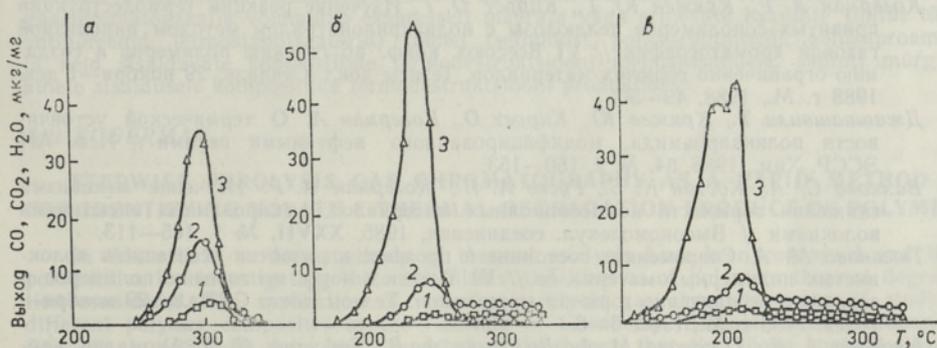


Рис. 7. Температурная зависимость выхода  $CO$  (1),  $CO_2$  (2) и  $H_2O$  (3) при пиролизе целлюлозы (а), целлюлозы, обработанной 1%  $H_3PO_4$  (б), и целлюлозы, обработанной 10%  $H_3PO_4$  (в).

Данные СПГХ вязких материалов с фосфорсодержащими замедлителями горения

Материал	КИ	H <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub>		CO	
		мкг/мг	T <sub>макс</sub> , °C	мкг/мг	T <sub>макс</sub> , °C	мкг/мг	T <sub>макс</sub> , °C
Вязкая ткань (ВТ)	22,0	151,3	282	128,6	283	57,7	280
ВТ + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	46,5	214,9	206	145,8	200	7,4	—
ВТ + антипирен М-1	49,5	192,3	210	59,4	210	15,0	210
ВТ + CH <sub>3</sub> PO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> Cl	57,0	228,6	180	62,8	180	2,8	—

Итак, все сказанное говорит о том, что, умело используя возможности СПГХ, можно получить много полезной информации для первичной оценки токсичности продуктов горения того или иного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когерман А. Пиролизная газовая хроматография в исследовании термических свойств полимеров // Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, **33**, № 4, 235—243.
2. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М., 1988.
3. Киррет О., Когерман А., Круль М., Хейнсоо Э. Применение пиролизической газовой хроматографии для изучения реакции термодеструкции полимерных материалов // Деп. в ВИНТИ 02. 81 № 2014603.
4. 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 // Физико-химические проблемы производства волокон; 1. Препринты III Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981, 238—245.
5. 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.
6. Elomaa, M., Palo, S., Plit, L., Lindberg, J. J., Küllik, E., Kaljurand, M. Uusien pyrolyysimenetelmien soveltaminen polymeerien analytiikkoon // Kemia-Kemi, 1988, **10**, 875—880.
7. Küllik, E., Kaljurand, M., Lamberg, M. Thermochromatography: evolved gas analysis by computerized gas chromatography // Inter. Lab., January—February 1987, 72—81.
8. Кюллик Э., Кальюранд М., Ламберг М. Высокоскоростная термическая газовая хроматография, управляемая микрокомпьютером // Ж. аналит. хим., 1986, **XI**, вып. 8, 1420—1429.
9. Молодини Р., Когерман А., Абрамов М., Кряжев Ю., Киррет О. Влияние различных добавок на закономерности термодеструкции привитых сополимеров целлюлозы и полиакрилонитрила // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, **37**, № 1, 47—51.
10. Когерман А. Р., Кряжев Ю. Г., Киррет О. Г. Изучение реакции термодеструкции привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом методом пиролизной газовой хроматографии // VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Тезисы докл. Суздаль, 29 ноября—1 дек. 1988 г. М., 1988, 49—50.
11. Джашиашвили Т., Кряжев Ю., Киррет О., Когерман А. О термической устойчивости поликапроамида, модифицированного нефтяными пеками // Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, **34**, № 2, 150—153.
12. Вилкова С. А., Костин К. Б., Гусев А. П., Когерман А. Р. Изучение механизма снижения горючести композиционных материалов, армированных вязкими волокнами // Высокомолекул. соединения, 1985, **XXVII**, № 1, 105—113.
13. Тюганова М. А. Современное состояние и прогресс в развитии огнезащиты волокнистых полимерных материалов // VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Тезисы докл. Суздаль, 29 ноября—1 дек. 1988 г. М., 1988, 5—6.
14. Иванова А. Я., Тюганова М. А., Волохина А. В., Тиканова Л. Я. Аномалии процесса термоллиза и горения материалов из смеси целлюлозных и арамидных волокон // VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Тезисы докл. Суздаль, 29 ноября—1 дек. 1988 г. М., 1988, 59—60.

15. *Середина М. А., Кряжев Ю. Г.* Исследование механизма огнезащитного действия галоген- и металлсодержащих замедлителей горения для текстильных материалов, содержащих шерсть // VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Тезисы докл. Суздаль, 29 ноября—1 дек. 1988 г. М., 1988, 60.
16. *Середина М. А., Мазаева М. А.* Термолиз целлюлозы в присутствии фосфор- и металлсодержащих соединений // VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Тезисы докл. Суздаль, 29 ноября—1 дек. 1988 г. М., 1988, 61.
17. *Бутылкина Н. Г., Тюганова М. А.* Фосфорборсодержащие замедлители горения для поликапроамидных и капронсодержащих материалов // VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Тезисы докл. Суздаль, 29 ноября—1 дек. 1988 г. М., 1988, 130—131.
18. *Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.* Полимерные композиционные материалы пониженной горючести, армированные химическими волокнами // Успехи химии, 1988, LVII, вып. 7, 1191—1200.
19. *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, 171—174.
20. *Когерман А., Кутыгина Л., Василенко Г., Киррет О.* Изучение влияния антиоксидантов типа эфиров 4-оксидифениламина на реакцию термодеструкции поликапроаида методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии // Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 74—77.
21. *Krull, M., Kogerman, A., Kirret, O., Kutiyina, L., Zapolski, D.* Pyrolysis gas chromatography of capron (nylon-6) fibre stabilized with ethers of 4-oxydiphenylamine // J. Chromatogr., 1977, 135, 212—216.
22. *Когерман А. Р., Киррет О. Г.* Применение пиролитической газовой хроматографии для изучения огнезащитных полимерных материалов // Деп. в ВИНТИ 02.84. № 0025098.
23. *Kogerman, A., Kirret, O., Tjuganova, M., Bokova, N.* The mechanism of action of boroncontaining antipyrenes on cellulose // JUPAC 29th Symp. on Macromolecules «Macro» 1983. Abs. Bucharest, 1983, 275.
24. *Хейнсоо Э. Ю., Тюганова М. А., Когерман А. Р.* Влияние азот- и галогенсодержащих антипиренов в сочетании с сурьмой на количественный выход летучих продуктов термодеструкции целлюлозы // Огнезащитные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Тезисы докл. Таллинн, 19—21 окт. 1981 г. Таллинн, 1981, 120—121.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
13/III 1989

*Aili KOGERMAN*

#### ASTMELINE PÜROLÜUSGAASIKROMATOGRAAFIA KUI EKSPRESSMEETOD POLUMEERIDE TERMODESTRUKTSIOONIL LENDUVATE PRODUKTIDE KOOSSEISU MÄÄRAMISEKS

Artiklis on võrreldud tänapäeval kasutusel olevaid termilise analüüsi meetodeid ning nende võimalusi polümeeride termodestruktiooni kineetika ja mehhanismide uurimisel. On toodud näiteid astmelise pürolüüsigaasikromatograafia kasutamisel erinevate polümeersete komposiitide termodestruktiooni uurimisel. On näidatud, et astmeline pürolüüsigaasikromatograafia võimaldab ekspresselt määrata väga erinevate lisandite (mitut tüüpi antipüreenid, termostabilisaatorid) toimet tselluloosi, polüakrülnitriili, polükaproamiidi ja neid sisaldavate komposiitide termodestruktiooni mehhanismidele, samuti mürgiste ainete sisaldusele komposiitide termodestruktiooni produktides.

*Aili KOGERMAN*

#### STEPWISE PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY AS A RAPID METHOD FOR IDENTIFYING VOLATILE THERMAL DEGRADATION PRODUCT OF POLYMERS

In this article, modern methods of thermal analysis have been compared and their possibilities for investigating the mechanisms and kinetics of polymers thermal degradation considered. The application of stepwise pyrolysis gas chromatography of studying different polymer composites in the Institute of Chemistry, Estonian SSR Academy of Sciences, in 1985—89 has been reported. It is shown that the above method enables rapid determination of the influence of different additives (several types of antipyrenes, thermostabilizers) on the mechanism of thermal degradation of cellulose, polyacrylonitrile, polycapraamide and composites containing them, as well as on the content of toxic substances in the thermal degradation products of the composites.