

Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков, А.В. Ильин, Е.В. Сулейкин
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Модифицированные полисахариды (МПС), полученные каталитическим окислением растительного сырья в щелочных гелях, обнаруживают свойства своеобразных высокомолекулярных замедлителей горения (антипиренов) интумесцентного (от "intumescent" – разбухающий) типа. Они выполняют одновременно несколько функций, присущих широко известным фосфор-, азот- и галогенсодержащим многокомпонентным интумесцентным системам антипиренов, а именно, – играют одновременно роль связующего, пленкообразующего и коксообразующего субстрата, газообразователя – вспенивающего агента, активатора реакций дегидратации и карбонизации полимеров.

Высокомолекулярные МПС в твердой фазе характеризуются замороженной подвижностью звеньев основных цепей макромолекул, т.е. находятся в стеклообразном состоянии. На переход МПС в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние могут влиять не только физические процессы, но и химические реакции трансформации полимера.

Авторы провели исследование с целью – определить температурные характеристики тепловых переходов МПС из стеклообразного в вязкотекучее состояние, а также выяснить особенности термических превращений полимера на самой ранней стадии нагрева, пока он находится еще в вязкотекучем состоянии.

Температурные переходы МПС из одного физического состояния в другое определяли термомеханическим методом при постоянной нагрузке на образец $\sigma = 0,08$ МПа и скорости нагрева 2 град/мин. Образец толщиной 1 мм был сформован прессованием порошка МПС при комнатной температуре. Элементный состав образца определяли с помощью автоматического прибора – Карло Эрба 1106 C, H, N, S анализатора.

Полученная термомеханическая кривая, отражающая изменение относительной деформации МПС при повышении температуры под влиянием приложенной постоянной силы, показывает, что небольшая относительная деформация полимера (ϵ) начинается примерно с 50 °С. Ее заметный рост наблюдается до 120-125 °С, а затем относительная деформация МПС увеличивается с очень малой постоянной скоростью до момента достижения температуры 187,7 °С. Фиксируемое в указанном температурном интервале изменение деформации полимера связано с выделением адсорбированной воды. В этом температурном интервале МПС, однако, остается в стеклообразном состоянии. Температура стеклования (T_g) МПС, при превышении которой полимер начинает размягчаться, равна 187,7 °С.

Выше T_g приложенной тепловой энергии достаточно для преодоления сил взаимодействия между отдельными частями, сегментами макромолекул МПС и увеличения подвижности последних. Поэтому более активно начинает расти деформация образца вплоть до температуры текучести $T_f = 209\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше которой полимер полностью переходит в вязкотекучее состояние. Относительная деформация образца при этом к $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за уменьшения вязкости системы стремительно растет до 100 %. Таким образом, МПС проявляет свойства типичного жесткоцепного термопластичного полимера, благодаря наличию в его структуре циклических α -D(1,4)-ангидроглюкозных и окисленных звеньев с полярными группами. Температурный интервал $\Delta T = T_f - T_g$ в случае МПС является более узким, чем у его немодифицированного предшественника – крахмала [1].

Следует отметить, что в период вязкого течения МПС при его нагреве до $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ за пределами площади приложения нагрузки Пуансона на образец наблюдалось вспенивание полимера.

Визуальное наблюдение за поведением МПС при 5-минутной термообработке в изотермических условиях показало, что при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ образец слегка размягчается, однако, вспучивание практически не происходит. При $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается двукратное увеличение объема МПС, а при $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ – почти 8-кратное вспучивание. Тот факт, что под давлением нагрузки $0,08\text{ МПа}$ во время термомеханического испытания образец МПС не реагирует на это увеличение объема, свидетельствует о нестабильности пены при температуре до $235\text{ }^{\circ}\text{C}$. Только быстрое охлаждение образца после изотермической термообработки и обратимый переход полимера в стеклообразное состояние позволяют зафиксировать образование устойчивого вспененного продукта.

Для того чтобы образующийся вспененный продукт был стабильным при высокой температуре, необходимо химическое взаимодействие макромолекул МПС, их сшивание и, как результат, необратимая потеря молекулярной подвижности.

В табл. 1 приведены результаты элементного анализа МПС до и после нагрева образцов в изотермических условиях. Полагая, что атомы натрия остаются в зольном остатке после испытания, содержание кислорода в образцах рассчитывали с учетом выхода золы по разности определяемых элементов.

Прежде всего, легко заметить завышенное содержание водорода и кислорода в составе исходного полимера, а также низкое содержание углерода, по сравнению с теоретическими значениями для основного моля МПС. Это обусловлено тем, что образец содержит адсорбированную влагу. Нагрев МПС при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к практически полному испарению воды. В результате образец по соотношению углерода и водорода в своем со-

ставе адекватен сухому МПС. При нагревании до температуры 220 °С помимо испарения адсорбированной влаги, вероятно, протекает внутримолекулярная дегидратация с участием гидроксильных групп, без сшивания макромолекул полисахарида.

Таблица 1

Влияние температуры обработки на элементный состав МПС

$t, ^\circ\text{C}$	C, %	H, %	O, %	Na, %	Эмпирическая формула	C/H
МПС исх. -теория -опыт	39,78 29,84	5,25 5,69	48,62 64,47	6,35 —	$\text{C}_{3,315}\text{H}_{5,25}\text{O}_{3,038}\text{Na}_{0,276}$ $\text{C}_{2,487}\text{H}_{5,69}\text{O}_{4,029}\text{Na}_x$	0,631 0,437
200	38,73	5,10	56,17	—	$\text{C}_{3,227}\text{H}_{5,10}\text{O}_{3,51}\text{Na}_y$	0,632
220	39,9	4,74	55,36	—	$\text{C}_{3,325}\text{H}_{4,74}\text{O}_{3,46}\text{Na}_z$	0,701
235	40,00	4,87	55,13	—	$\text{C}_{3,333}\text{H}_{4,87}\text{O}_{3,44}\text{Na}_n$	0,684

Ужесточение теплового режима обработки МПС до 235 °С сопровождается снижением вязкости системы, ускорением выделения адсорбированной воды и дегидратацией гидроксильных групп. Уменьшение величины C/H с 0,701 до 0,684 (таблица 1) может служить указанием на то, что при этой температуре уже начинается реакция декарбоксилирования карбоксилатных групп полимера. Количество выделяющихся газообразных продуктов – воды и диоксида углерода - на этом этапе вполне достаточно для достижения 8-кратного коэффициента вспенивания полимера.

Таким образом, с помощью термомеханического метода при действии постоянной нагрузки на образец выявлены температурные характеристики перехода МПС со степенью модификации $\alpha = 0,5$ из стеклообразного в вязкотекучее состояние. Установлено, что температура стеклования $T_g = 187,7 ^\circ\text{C}$, а температура текучести, выше которой полимер находится в вязкотекучем состоянии, $T_f = 209 ^\circ\text{C}$. Показано, что на самой ранней стадии термических превращений полимера в период его нахождения в вязкотекучем состоянии протекают внутримолекулярные реакции дегидратации и декарбоксилирования без существенного разрыва основных цепей макромолекул МПС.

Литература

1. Karpov V.G., Yuryev V.P. Temperatures of glass transition (T_g) and viscous-flow (T_f) in starch gels // Starch and Starch Containing Origin. Structure, Properties and New Technologies by Eds V.P. Yuryev et al., N.Y., Nova Sci. Publ., ch.9, pp.125-136.