

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:536.4

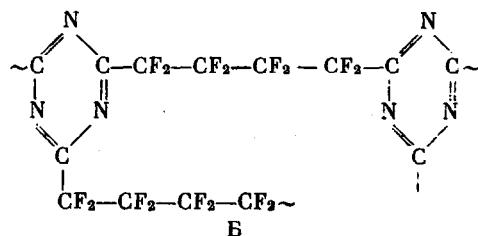
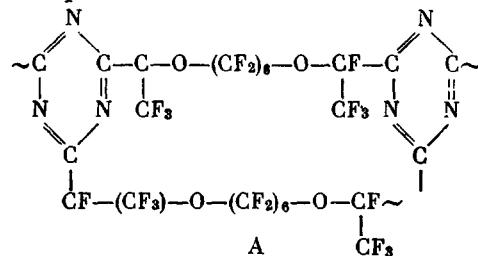
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПЕРФОРТИАЗИНОВ

*B. A. Пономаренко, B. N. Шелгаев, A. Г. Кечина,
A. А. Ярош, С. П. Круковский*

Проведено сравнительное исследование термической деструкции полиперфороксалкилентриазина (полимер А) и полиперфторалкилентриазина (полимер Б). Установлено, что введение атомов кислорода в цепь полиперфортиазинов увеличивает их термическую стабильность. При изучении кинетики образования газообразных продуктов деструкции, образовавшихся при распаде полиперфороксалкилентриазинов, установлено, что распад полимера протекает в две стадии. Ответственными за распад на первой стадии являются дефекты в строении цепи полимера. Предложены схемы образования основных продуктов деструкции.

Известно [1–3], что полиперфторалкилентриазины обладают высокой термической стабильностью. Этот вывод был сделан на основании не только качественных, но и количественных исследований термической деструкции спицовых полиперфторалкилентриазинов [4, 5]. В последнее время были получены [6–8] полиперфтортиазины, в основной цепи которых содержатся атомы кислорода. Несмотря на то, что данные ТГА этих полимеров свидетельствуют об их высокой термической стабильности [6–8], на основании их трудно судить о сравнительной термической устойчивости полиперфороксалкилентриазинов и полиперфторалкилентриазинов. Очень важно было знать, насколько существенно сказывается на термической устойчивости полиперфторалкилентриазинов введение в алкиленовую цепь атомов кислорода. Для ответа на этот вопрос необходимо было провести сравнительное кинетическое исследование деструкции обоих типов полимеров. Одновременное исследование скорости образования газообразных продуктов и их состава могло дать определенную информацию о механизме распада.

Цель данной работы – сравнительное исследование термической деструкции спицовых политриазинов А и Б:



Экспериментальная часть

Синтез и подготовка полиперфтортриазинов. Полиперфтороксалкилентриазин (полимер А) получали по методу Брауна [1] из соответствующих диамидинов. Для удаления низкомолекулярных и циклических продуктов поликонденсации полимеры экстрагировали перфторбензолом в аппарате Сокслета в течение 40 час. Затем их сушили при 150° и остаточном давлении 10^{-2} тор.

Термическую деструкцию полимеров изучали изотермическим и термогравиметрическим методами. Изотермическую деструкцию проводили в калиброванных ампулах с остаточным давлением $<10^{-3}$ тор. Навеска образца составляла 50 мг.

Термогравиметрические исследования проводили с помощью электронных весов фирмы «Setaram» (Франция), которые позволяют проводить эксперименты как

в условиях динамического вакуума ($1 \cdot 10^{-5}$ тор), так и в среде любого газа с одновременным анализом газообразных продуктов деструкции. В данной работе деструкцию полимеров А и Б проводили в условиях динамического вакуума. Навеска полимера составляла 20 мг.

Летучие продукты в случае изотермического метода анализировали с помощью газовой хроматографии, а также масс-спектроскопически. В качестве фазы использовали полиперфторпропиленоксид. Хроматографический анализ выполняли при -30°. Газообразную пробу подавали с помощью капиллярной системы напуска (рис. 1), аналогичной системе, описанной в [9]. Для надежности работы системы напуска все краны имели вакуумный подсос.

Перед вскрытием ампулы всю систему напуска и манометр вакуумировали, затем при отключенной петле замерили давление газов в ампуле. После этого газы анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД.

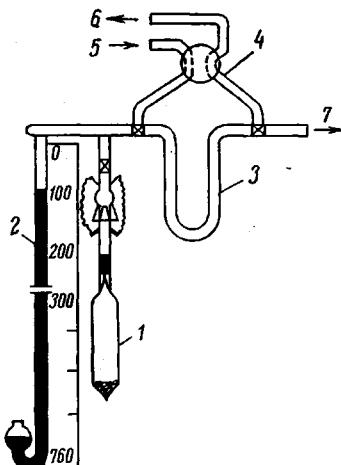


Рис. 1. Капиллярная система напуска:

1 — ампула с бойком, в которой проводили пиролиз, 2 — манометр для измерения давлений образовавшихся газообразных продуктов пиролиза; 3 — петля для отбора пробы анализируемого газа; 4 — четырехходовой кран, обеспечивающий запуск пробы в хроматограф, 5 — вход, 6 — выход газа-носителя; 7 — вакуум

и притом более короткой длины, чем в полимере А. Особенно отчетливо это видно при сопоставлении скоростей деструкции и энергий активации. Эти данные согласуются с данными [12], где сопоставлены скорости и энергии активации деструкции политетрафторэтиленоксида и политетрафторэтилена.

Некоторые температурные характеристики и константы распада * полимеров А и Б

Полимеры	T_{10} , °C	T_{50} , °C	v_{\max} , %/мин	$E_{акт}$, ккал/моль
А	476	512	7	114 ± 5
Б	468	503	10	91 ± 5

* T_{10} и T_{50} — температуры 10- и 50%-ной потери веса соответственно; v_{\max} — скорость деструкции при максимальной температуре; $E_{акт}$ — энергия активации брутто-процесса деструкции.

Таким образом, как и в случае перфторэтиленоксида, наличие атомов кислорода в цепи полиперфтороксалкилентриазинов положительно скаживается на их термической стабильности.

Кинетику образования газообразных продуктов деструкции в интервале 424–550° изучали в основном на полимере А, так как полиперфтортриазины, подобные полимеру Б, достаточно подробно изучены в [4, 5].

Кривые рис. 4 трансформируются в прямые в полулогарифмических координатах, что свидетельствует о формальном первом кинетическом порядке брутто-процесса деструкции полиперфтороксалкилентриазина.

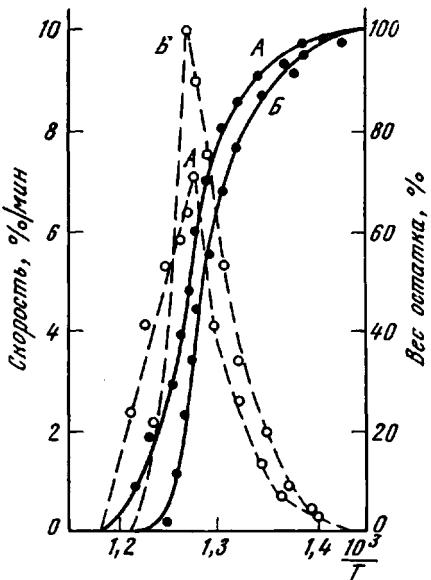


Рис. 2

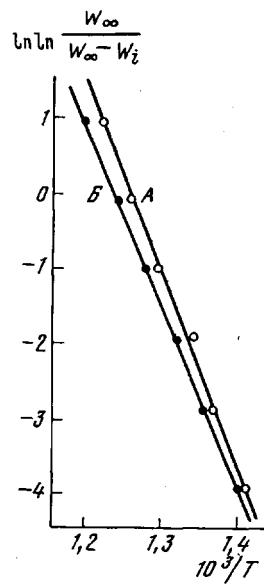


Рис. 3

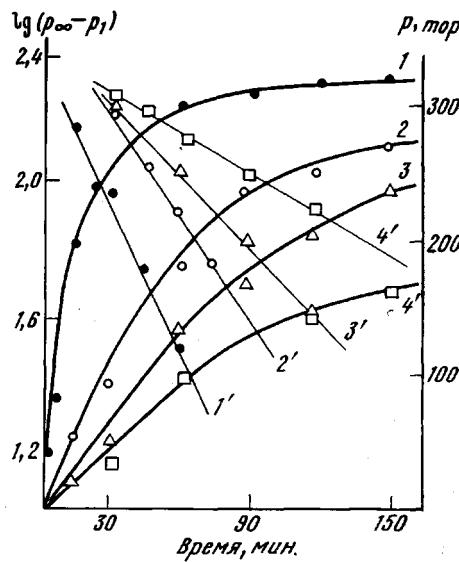


Рис. 4

Наибольший интерес для выяснения механизма деструкции представляют данные по кинетике образования отдельных газообразных продуктов деструкции (рис. 5). Данные рис. 5 свидетельствуют о том, что основными продуктами деструкции являются перфторэтан, перфторметан, перфторэтилен, перфторпропан, перфторпропилен, ацетилфторид, карбонилфторид, составляющие ~95% газообразных веществ распада полимера А.

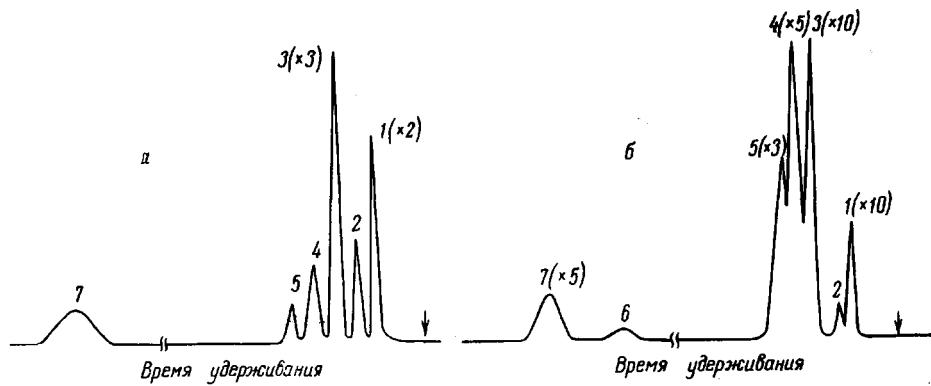


Рис. 5. Хроматограммы продуктов, образующихся в процессе деструкции полиоксалилентриазина при 424 (а) и 488° (б):
1 — перфторметан; 2 — карбонилфторид; 3 — перфторэтан; 4 — перфторэтилен; 5 — ацетилфторид; 6 — перфторпропан; 7 — перфторпропилен.

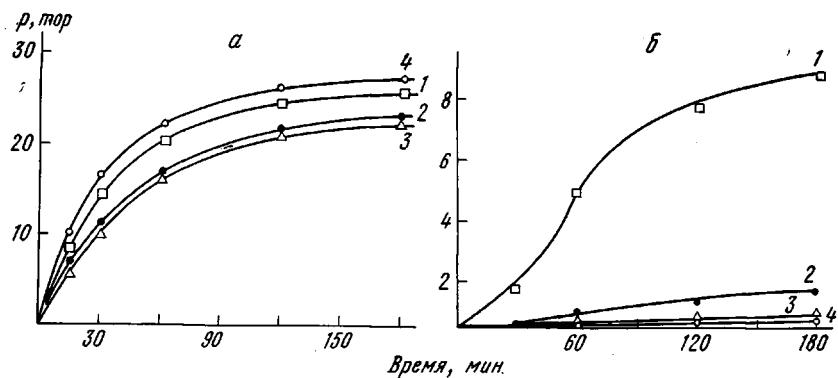


Рис. 6. Кинетические кривые накопления основных газообразных продуктов деструкции полиперфтороксалкилентриазина при 488 (а) и 424° (б):
1 — перфторэтан; 2 — перфторметан; 3 — перфторэтилен; 4 — перфторпропилен

Перфторалканы и алкены до C₆ включительно идентифицированы масс-спектроскопически и в сумме не превышают 5% газообразных продуктов деструкции. Кинетические кривые накопления основных продуктов деструкции при 488 и при 424° приведены на рис. 6.

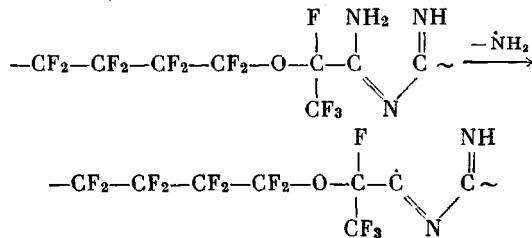
Характерной особенностью пиролиза при 424° является выделение относительно малого количества газообразных продуктов. Причем, достигнув определенного значения, их количество практически не изменяется в течение длительного отрезка времени (3 часа). Основными продуктами деструкции являются перфторэтан, перфторметан и очень незначительное количество перфторэтилена, перфторпропилена, карбонилфторида, ацетилфторида. При проведении пиролиза полимера при высоких температурах (472–550°) образуются значительные количества перфторалкиленов и других газов. Это, вероятно, связано с двухстадийным характером деструкции полиперфтороксалкилентриазина.

На первой стадии, начиная примерно с 420°, происходит разрыв сравнительно небольшого числа слабых связей в полимере, приводящий в итоге к образованию CF₃—CF₃, CF₄ и некоторых других газообразных продуктов. Существенно это не сказывается на кривых потери веса. Энергия активации распада на этой стадии составляет 46 ккал/моль по одному из основных газообразных продуктов распада (перфторметану).

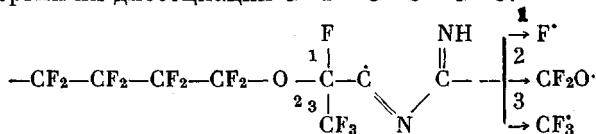
На второй стадии (при температурах выше 424°) происходит процесс распада основных связей цепи, существенно сказывающийся на кривых

потери веса. Энергия активации деструкции на второй стадии существенно выше и составляет примерно 114 ккал/моль.

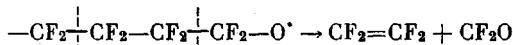
Можно полагать, что газообразование и распад полимера на первой стадии начинаются с разрыва небольшого числа C—N-связей в незациклизованных имидоильных группировках. Так, энергия диссоциации связи C—N (в системе C—NH₂) составляет около 50 ккал/моль [13]



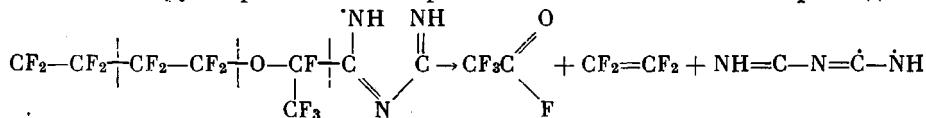
В дальнейшем, находящиеся в β-положении к свободной валентности связи C—CF₃, C—O и C—F могут, очевидно, разрываться в соответствии с величиной энергий их диссоциации C—F>C—O>C—C:



Распад алcoxсильного радикала может привести к образованию карбонилфторида, тетрафторэтилена и других продуктов деструкции



Взаимодействие образующихся радикалов с N—H-связями имидоиль-амидиновых группировок может привести к изменению схемы распада



Последующие реакции рекомбинации, присоединения и диспропорционирования образующихся радикалов и стабильных частиц в конечном итоге приводят к образованию всей гаммы газообразных продуктов. В процессе пиролиза полиперфтороксалкилентриазина, так же как и в [5], мы наблюдали потемнение полимера при температурах выше 400°, что связано с образованием полиеновых структур за счет раскрытия триазиновых циклов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9, 1960.
2. А. Я. Якубович, Е. А. Зайцева, Р. М. Гитина, В. П. Базов, И. М. Базов, И. М. Филатова, Г. И. Браз, Ж. общ. химии, 36, 862, 1966.
3. М. П. Красуская, И. Л. Кунянц, Авт. свид. 145748, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 6, 51.
4. L. A. Wall, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Standards, A65, 227, 1961.
5. И. Е. Карадаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1081, 1967.
6. E. Dorgman, W. E. Emerson, C. J. Bean, R. L. Carr, Пат. США 3489727, 1970.
7. C. G. Fritz, J. L. Warnell, Пат. США 3317484, 1967; Chem. Abstrs, 67, 22455, 1967.
8. C. G. Fritz, J. L. Warnell, Пат. США 3347901, 1967; Chem. Abstrs, 68, 13703, 1968.
9. А. Н. Афанасьев, Е. П. Колядин, Химия и химич. технол., 15, 683, 1972.
10. H. H. Horowitz, G. Metzger, Fuel, 42, 418, 1963.
11. H. H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 1464, 1963.
12. A. Donato, M. Lenzi, A. Mele, J. Macromol. Sci., A1, 429, 1967.
13. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», 1964.