

УДК 541.64:536.495

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

***В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий,
Г. Л. Громова***

Исследована кинетика термического разложения разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) различного молекулярного веса в атмосфере инертного газа и на воздухе. В аргоне для всех образцов ПЭИ реакция соответствует первому порядку. Энергия активации E_a процесса терморазложения для ПЭИ с $M=3000$, 20 000 и 40 000 равна 31,1; 32,1 и 31,6 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса — $10^{8,9}$; $10^{9,6}$ и $10^{8,8}$ сек^{-1} соответственно. По данным масс-спектрометрического и хроматографического анализа, продуктами разложения ПЭИ в инертной среде являются аммиак, этиламин, пиррол и С-замещенные этилпирролы. Рассмотрен возможный механизм разложения. Термическая стабильность ПЭИ на воздухе значительно ниже. E_a термического разложения ПЭИ с $M=3000$, 20 000 и 40 000 равна 19,8; 20,6 и 29,6 ккал/моль соответственно.

Полиэтиленимин (ПЭИ) — полимер многопланового использования [1, 2]. Он широко применяется в целлюлозно-бумажной промышленности ряда стран [3]. Высокая концентрация азота в ПЭИ создает возможность получения на его основе высокоэффективных анионообменных смол, пленок, мембранных. Способность ПЭИ образовывать стабильные хелатные комплексы с большим числом металлов нашла применение в технике [4—6]. Широкое применение ПЭИ и соответственно растущие потребности в производстве полимера делают практически интересным изучение его термической стабильности, состава продуктов и механизма термического разложения. Литературные данные по этим вопросам весьма скучны. Результаты ТГА [7] показали, что быстрое разложение низкомолекулярного ПЭИ начинается на воздухе с 250° и в атмосфере азота — с 300° . Барб показал, что основным направлением термической деструкции в инертной атмосфере N-замещенных полиэтилениминов является деполимеризация в соответствующие пиперазины [8].

Образцы разветвленного ПЭИ с $M=3000$, 20 000 и 40 000 приготовлены в ИНХС АН СССР. Низкомолекулярный ПЭИ ($M=3000$) получен полимеризацией этиленимина в спиртовом растворе; образцы ПЭИ с $M=20\ 000$ и 40 000 синтезированы циклизацией этиленимина, инициированной дихлоргидрином глицерина или этихлоргидрином, в водных растворах [9].

Показано, что низкомолекулярный ПЭИ имеет узкое МВР (коэффициенты полидисперсности 1,03—1,09), в то время как для высокомолекулярного колимера характеристика значительная полидисперсность [2]. Как низко-, так и высокомолекулярный ПЭИ представляют собой полимеры с достаточно высокой степенью разветвленности (от 25 до 35% третичного азота). Образцы ПЭИ хранили в атмосфере аргона над окисью бария (из-за высокой гигроскопичности полимера) и перед каждым опытом подвергали вакуумной сушки при 80° 4—6 час.

Изучение термического разложения проводили на автоматических электронных весах, изготовленных в ИХФ АН СССР [10]. Начальный вес образцов варьировали от 5 до 40 мг. Заданную температуру разложения поддерживали в ходе эксперимента с точностью $\pm 0,05^\circ$. Поток аргона (гелия) через патрубок термостатирующей печи регулировали редуктором тонкой регулировки. Масс-спектрометрический анализ продуктов реакции проводили на приборе МХ-1303. Хроматограммы продуктов распада ПЭИ

сняты на хроматографе Цвет-3 со стеклянной колонкой ($l=1,0\text{ м}$; $d=0,4\text{ см}$) и пламено-ионизационным детектором. В качестве носителя использовали целит-545, обработанный 5% КОН. Носитель жидкой фазы — альезон (20 вес. %). Газ-носитель — азот, подаваемый со скоростью 30 мл/мин; температура колонки — 85°, испарителя — 150°.

На рис. 1 приведены кинетические кривые выделения летучих продуктов термического разложения ПЭИ в атмосфере инертного газа. Реакция распада протекает с потерей веса полимером, близкой к 100%. Для ПЭИ с $M=20\,000$ и $40\,000$ характерна частичная, практически мгновенная потеря веса образцом (5%) в начальный момент пиролиза, что, вероятно, можно объяснить неполной отгонкой влаги из полимера. Процесс терми-

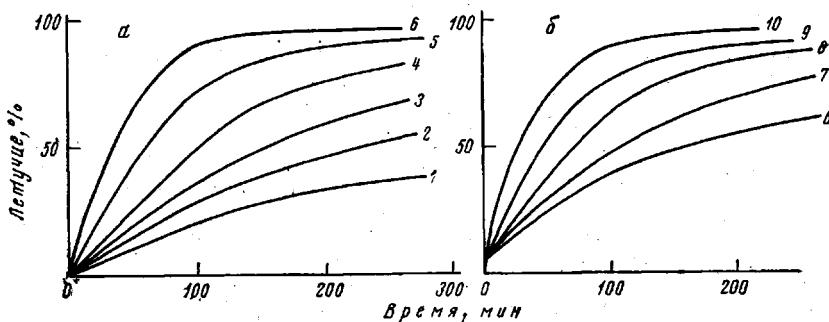


Рис. 1. Кинетика термического разложения ПЭИ с $M=3000$ (a) и $40\,000$ (b) в токе аргона при температурах 230 (1); 240 (2); 250 (3); 260 (4); 270 (5); 280 (6); 290 (7); 301,5 (8); 310 (9) и 321° (10) (навеска образца 9—12 мг)

ческой деструкции ПЭИ в аргоне удовлетворительно описывается уравнением первого порядка для всех образцов ПЭИ, что дает возможность определить эффективные константы скорости реакции при различных температурах (табл. 1).

Таблица 1
Константы скорости пиролиза ПЭИ в инертной атмосфере

ПЭИ-3000		ПЭИ-20 000		ПЭИ-40 000	
T, °C	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	T, °C	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	T, °C	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$
230	$0,17 \pm 0,02$	240	$0,13 \pm 0,02$	280	$0,55 \pm 0,01$
240	$0,38 \pm 0,01$	248	$0,22 \pm 0,03$	290	$0,87 \pm 0,01$
250	$0,55 \pm 0,01$	257	$0,40 \pm 0,01$	301,5	$1,43 \pm 0,01$
260	$0,88 \pm 0,01$	270	$0,76 \pm 0,02$	310	$2,18 \pm 0,03$
270	$1,80 \pm 0,03$	276	$1,13 \pm 0,02$	321	$3,75 \pm 0,01$
280	$3,01 \pm 0,07$	283	$1,60 \pm 0,03$	—	—
—	—	287	$2,00 \pm 0,03$	—	—

Необходимо отметить, что значение константы скорости процесса в наших опытах не зависело от исходного веса образца, для которых последний не превышал 32 мг. Отклонение от наблюдаемых кинетических зависимостей в случае больших навесок образцов ПЭИ можно, по-видимому, объяснить трудностью быстрого и равномерного прогрева образца, а также возрастающей ролью диффузии летучих продуктов из полимера в определении скорости реакции. Получена хорошая аррениусовская зависимость для термодеструкции ПЭИ (рис. 2). Энергия активации и величины предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса определены методом наименьших квадратов (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что активационные параметры термической деструкции ПЭИ в инертной атмосфере одинаковы для низко- и высокомолекулярных образцов полимера. Однако в исследуемом температурном интервале образцы ПЭИ с большим молекулярным весом несколько стабильнее.

Масс-спектрометрический анализ продуктов термической деструкции ПЭИ позволил предположить образование в ходе реакции аммиака, этиламина, пиррола и С-замещенных этилпирролов. На рис. 3 показан масс-спектр смеси продуктов реакции, снятый при 220°. Образование этиламина и пиррола было подтверждено данными ГЖХ (рис. 4). Необходимо отметить, что не было обнаружено качественного различия масс-спектров и хроматограмм образцов ПЭИ различного молекулярного веса.

Идентификация продуктов разложения этиламина и пирролов, а также отсутствие в смеси продуктов мономера и пиперазинов свидетельствуют в пользу реакции, протекающей по механизму, включающему разрыв связи углерод–азот с переносом подвижного водорода метиленовой группы к месту разрыва.

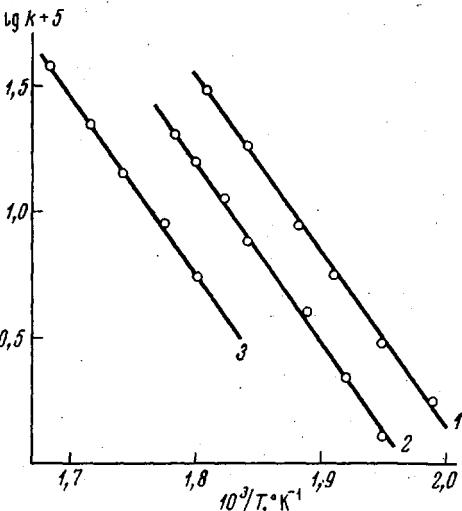
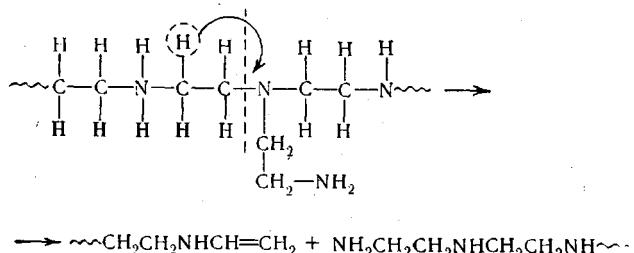


Рис. 2. Температурная зависимость констант скоростей термического разложения ПЭИ с $M=3000$ (1), 20 000 (2) и 40 000 (3)

В результате образуется одна концевая аминогруппа и один ненасыщенный конец полимерной цепи на каждый акт разрыва.

Таблица 2

Значения E_a и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса для термического разложения ПЭИ

Полимер	$\lg A$	E_a , ккал/моль
ПЭИ-3000	$8,9 \pm 1,0$	$31,1 \pm 1,2$
ПЭИ-20000	$9,6 \pm 2,2$	$32,1 \pm 4,9$
ПЭИ-40000	$8,8 \pm 1,5$	$31,6 \pm 2,6$

уравнением первого порядка. Ниже представлены значения констант скорости пиролиза ПЭИ на воздухе при различных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	230 $k \cdot 10^4, \text{ сек}^{-1}$	240 $2,5 \pm 0,1$	250 $3,9 \pm 0,1$	250 $5,2 \pm 0,3$	260 $7,2 \pm 0,1$	270 $9,7 \pm 0,4$	280 $14,5 \pm 0,2$	290 $24,0 \pm 0,6$
---------------------	---	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------

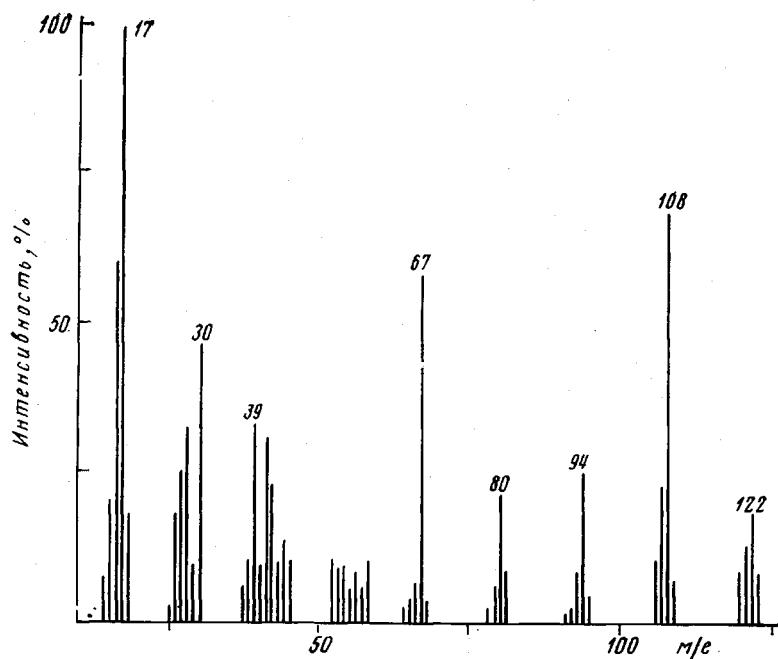


Рис. 3. Масс-спектр летучих продуктов термического разложения ПЭ в вакууме при 220°

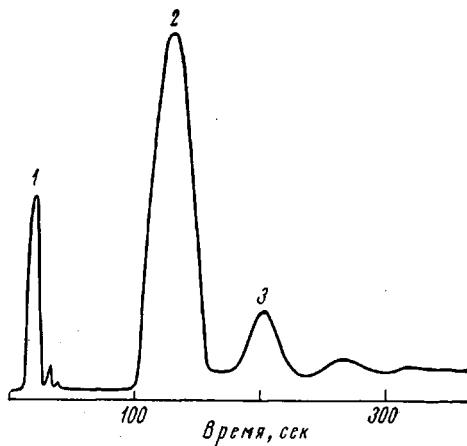


Рис. 4. Хроматограмма продуктов термического разложения ПЭИ в вакууме: 1 — этиламин, 2 — пиридин, 3 — пиррол

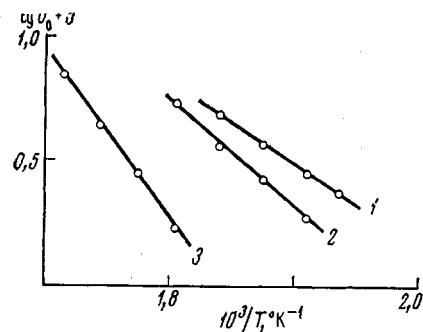


Рис. 6. Температурная зависимость начальных скоростей разложения образцов ПЭИ с $M=3000$ (1), 20 000 (2) и 40 000 (3)

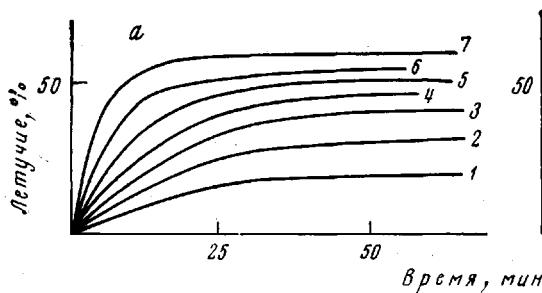


Рис. 5. Кинетика термического разложения ПЭИ с $M=3000$ (а) и 40 000 (б) на воздухе при температурах 230 (1); 240 (2); 250 (3); 260 (4); 270 (5); 280 (6); 290 (7); 300 (8) и 310° (9) (навеска образца 20 мг)

Уравнение Аррениуса, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид: $k=10^{5,0 \pm 0,9} \exp(-19800 \pm 500/RT)$. Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, конечно, не могут быть просто интерпретированы, поскольку выполнение уравнения первого порядка вовсе не свидетельствует о простоте механизма разложения. В случае полимеров с $M=20\,000$ и $40\,000$ характер разложения более сложный. Начальная стадия пиролиза характеризуется практически постоянной скоростью выделения летучих продуктов разложения, что соответствует линейным участкам на кинетических кривых. Размер этих участков зависит от температуры и варьирует в наших опытах от 15 до 50% разложения. Следует заметить, что аналогичные зависимости наблюдал Елинек [11] при исследовании термической деструкции поли- α -метилстиrolа и ПЭ. E_a термического разложения ПЭИ с $M=20\,000$ и $40\,000$ оценена по температурной зависимости начальных скоростей разложения. Соответствующие данные представлены на рис. 6, где для сравнения представлены аналогичные данные для низкомолекулярного ПЭИ. Энергия активации термического разложения на воздухе ПЭИ с $M=20\,000$ и $40\,000$ равна 20 600 и 29 600 кал/моль соответственно. Таким образом, с увеличением молекулярного веса полимера возрастает E_a . Как видно из рис. 6, одновременно увеличивается и термическая стабильность ПЭИ. Для термического распада ПЭИ на воздухе характерна зависимость скорости реакции от величины поверхности контакта образца полимера с окружающей атмосферой. Этот факт, а также появление в ИК-спектре прогретой на воздухе пленки ПЭИ полосы поглощения 1720 cm^{-1} (валентное колебание $C=O$) несомненно свидетельствуют о термоокислительной природе разложения ПЭИ на воздухе.

Выражаем искреннюю признательность Д. С. Жуку за предоставление образцов ПЭИ для исследования и участие в обсуждении полученных результатов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. O. C. Dermer, G. E. Ham, Ethylenimine and other Aziridines, N. Y., 1969.
2. П. А. Гембцицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
3. Дж. Нейсс, Производство полуфабрикатов бумаги, т. 2, Гослесбумиздат, 1958.
4. W. J. Dickson, F. W. Genkins, Пат. США 3251778, 1966.
5. P. Lagally, Пат. США 3346526, 1967.
6. D. J. Pye, J. A. Patterson, Пат. ФРГ 1114151, 1959; J. K. Dickson, V. K. La Mer, H. B. Linford, J. Water. Pollut. Contr. Fed., 39, 647, 1967.
7. L. E. Davis, R. D. Deamin, SPE Journal, 24, 59, 1968.
8. W. L. Barb, J. Chem. Soc., 1955, 2577.
9. П. А. Гембцицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1636.
10. Л. Н. Гальперин, Изв. физ. химии, 36, 2294, 1962.
11. H. H. J. Jellinek, J. Polymer Sci., 4, 13, 1949.