

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1977

УДК 541.64 : 542.92

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ Н-МЕТИЛ-
И Н-БЕНЗОИЛПРОИЗВОДНЫХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕННИМА*Неделько В. В., Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И.
Ананьина О. В.*

Исследована кинетика термического разложения поли-N-метилэтениленимина (МПЭИ) и поли-N-бензоилэтениленимина (БПЭИ) в атмосфере инертного газа и на воздухе. Эффективные константы скорости первого порядка термодеструкции МПЭИ и БПЭИ в инертной среде равны $10^{7,1 \pm 0,8} \cdot \exp \{26700 \pm 2400\}/RT$ и $10^{17,0 \pm 1,2} \cdot \exp \{65200 \pm 1200\}/RT$ сек^{-1} . Масс-спектрометрическим методом идентифицированы продукты термического разложения. Рассмотрены возможные механизмы распада МПЭИ и БПЭИ, определены эффективные константы скорости термоокислительного разложения МПЭИ и БПЭИ. Деструкция МПЭИ на воздухе сопровождается структурированием полимера.

В предыдущей работе [1] сообщено о термическом разложении линейного полиэтиленимина (ПЭИ) с эффективной константой скорости процесса $k = 10^{13,0 \pm 1,2} \cdot \exp \{(41400 \pm 1100)/RT\} \text{ сек}^{-1}$. Наблюдаемые кинетические закономерности и состав продуктов реакции позволили предположить в качестве основного направления деструкции ПЭИ разрыв связи C—N с переносом атома водорода метиленовой группой между образующимися фрагментами полимерной цепи. Поли-N-метилэтениленимин (МПЭИ) и поли-N-бензоилэтениленимин (БПЭИ) содержат различные по своей природе заместители у атома азота. Исследование кинетики и продуктов термической деструкции этих модификаций ПЭИ может дать дополнительные сведения о механизме разложения полимера.

Образцы МПЭИ и БПЭИ синтезированы в ИНХС АН СССР. Среднечисленная молекулярная масса МПЭИ равна 3000, степень замещения аминного водорода на CH_3 -группу равна 100%, содержание азота, углерода и водорода в полимере (соответственно 24,5; 62,4 и 12,5%) близко к расчетному. В ИК-спектре МПЭИ полностью отсутствует полоса поглощения 3300 см^{-1} , характерная для спектра незамещенного ПЭИ и обусловленная валентным колебанием связи N—H.

БПЭИ получен катализируемой HClO_4 полимеризацией 2-фенил-2-оксазолина. Степень замещения в полимере 100%, а молекулярная масса ≈ 14000 . Кинетику и продукты термического разложения изучали по ранее описанной методике [2].

Термическая деструкция МПЭИ изучена в интервале температур 250–300°. Количество летучих в условиях пиролиза продуктов реакции варьирует от 92 до 94% от начального веса исследуемого образца. Кинетические кривые термодеструкции МПЭИ показаны на рис. 1, a. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка; ниже приведены эффективные константы скорости процесса в инертной атмосфере.

$T, ^\circ\text{C}$	259	264	272	284	293	300
$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$1,03 \pm 0,03$	$1,74 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,04$	$3,62 \pm 0,08$	$5,25 \pm 0,05$	$6,30 \pm 0,10$

Термодеструкция полимера следует уравнению Аррениуса: $k = 10^{7,1 \pm 0,8} \cdot \exp \{(26700 \pm 2400)/RT\} \text{ сек}^{-1}$. Полученные данные свидетельствуют о существенном понижении термостабильности ПЭИ при введении

метильного заместителя к атому азота. Время полуразложения при температуре 280° ($t_{1/2}^{280}$) уменьшилось с 72 час. для незамещенного ПЭИ до 20 мин. для МПЭИ, что соответствует повышению скорости деструкции более чем в 200 раз. Известно, что замена водорода у атома азота метиламина на электронодонорную аминогруппу (индукционная константа $\sigma^* \approx 0,6$ [3]) понижает энергию разрыва связи C—N с 80,7 до 58,0 ккал/моль [4]. Можно полагать, что введение CH₃-группы, обладающей электронодонорными свойствами, приводит к понижению прочности связи C—N в цепи МПЭИ. В качестве продуктов термической деструкции МПЭИ идентифицированы метилэтиламин, метилвиниламин, метилэтиленимин, N-метил-

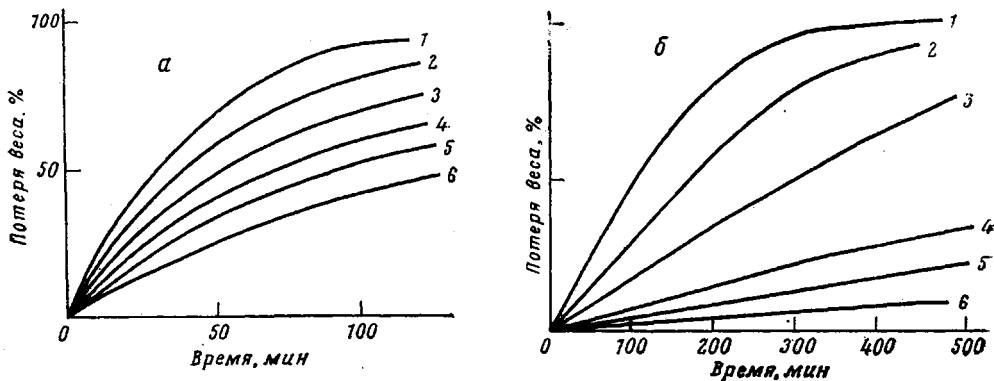
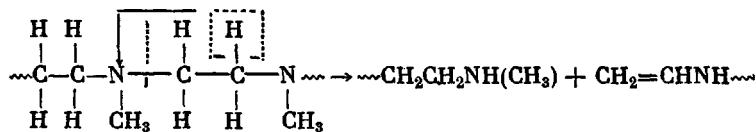


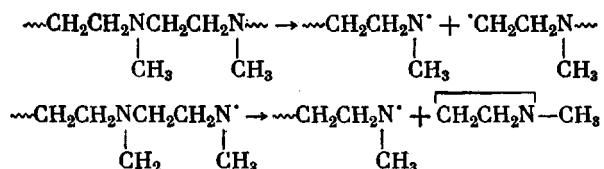
Рис. 1. Кинетика термического разложения МПЭИ (а) и БПЭИ (б) в инертной атмосфере:

а — плавка образца 8–10 мг: 1 — 300, 2 — 293, 3 — 284, 4 — 272, 5 — 264, 6 — плавка образца 7–12 мг: 1 — 354, 2 — 341, 3 — 333, 4 — 326, 5 — 320, 6 — 310°

N-диметилпиперазины (масс-спектр продуктов реакции показан на рис. 2, а). Образование метиламина и метилвиниламина можно объяснить в рамках миграционного механизма, предложенного ранее для незамещенного ПЭИ



Наличие в составе продуктов реакции мономера (N-метилэтиленамина) и метилпроизводных пиперазина позволяет предположить, что метильная группа у атома азота создает определенные пространственные затруднения для переноса атома водорода при разрыве связи C—N и делает конкурентноспособным гомолитический разрыв этой связи с последующей деполимеризацией



Значительный рост термостабильности ПЭИ наблюдается при введении бензоильной группы в N-положение. На рис. 2, б показаны кинетические кривые выделения летучих в условиях пиролиза продуктов термодеструкции БПЭИ, полученные в интервале температур 310–354°. Наблюдаемые константы скорости первого порядка приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	310	320	326	337	341	354
$k \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	$0,05 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,04$	$1,60 \pm 0,03$

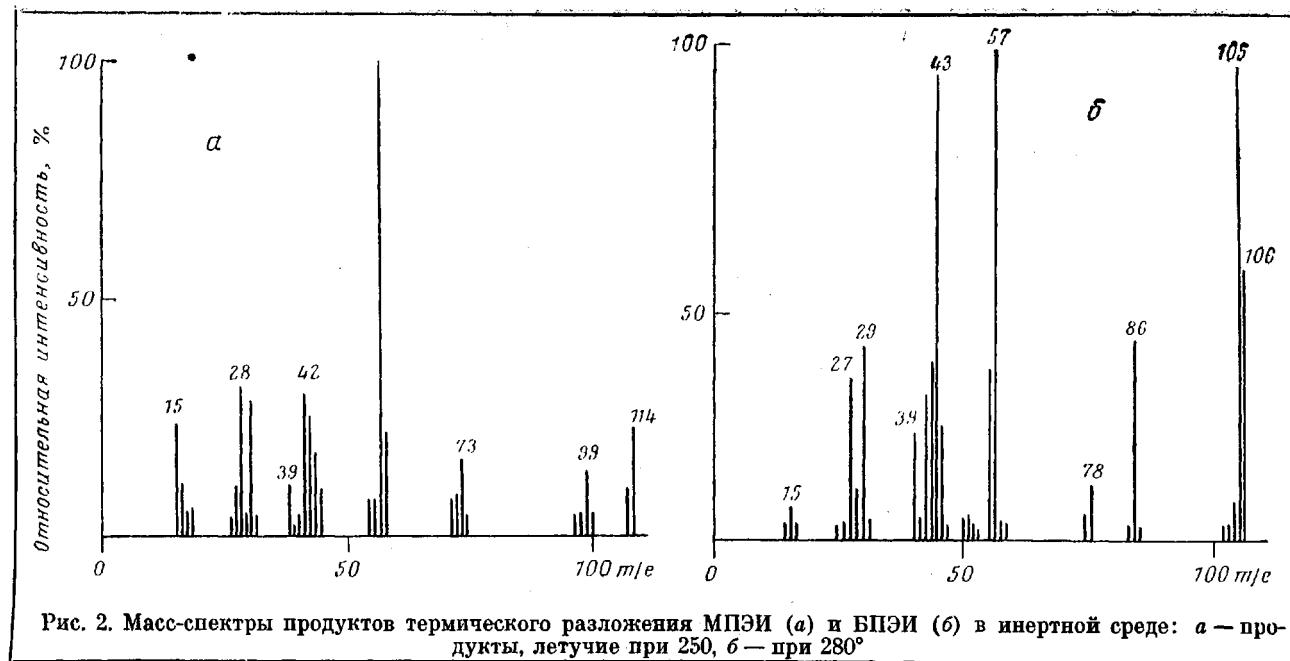


Рис. 2. Масс-спектры продуктов термического разложения МПЭИ (а) и БПЭИ (б) в инертной среде: а — продукты, летучие при 250, б — при 280°

Времена полураспада при 280° и энергии активации термического разложения полизтилениминов в инертной атмосфере

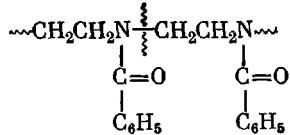
Полимер	$\tau_{1/2}^{280}$, часы	E_a , ккал/моль
РПЭИ * ($M=3000$) [2]	0,64	$31,1 \pm 0,8$
» ($M=20\ 000$) [2]	0,83	$32,1 \pm 1,9$
» ($M=40\ 000$) [2]	3,5	$31,6 \pm 1,3$
ПЭИ ($M=13\ 000$) [1]	72,2	$41,4 \pm 1,1$
МПЭИ	0,3	$26,7 \pm 2,4$
БПЭИ	83 000	$65,2 \pm 1,2$
Полистилен (разветвленный) [5]	83 300	64,0

* РПЭИ — полиэтиленимин разветвленной структуры.

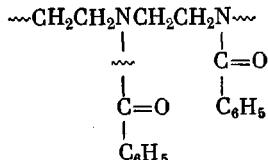
Уравнение Аррениуса для термодеструкции БПЭИ имеет вид: $k = 10^{17.0 \pm 1.2} \cdot \exp\{(65200 \pm 1200)/RT\}$ сек⁻¹. Данные, приведенные в таблице, позволяют сравнить термостабильность различных образцов ПЭИ. Действительно, термическая стабильность БПЭИ много выше, чем других ПЭИ, и сравнима с термостабильностью полиэтилена.

Резкое повышение термической стабильности ПЭИ при введении бензоильной группы к атому азота обусловлено, по-видимому, электроноакцепторной природой и значительной величиной пространственной константы заместителя. Эти наблюдения согласуются с известными данными для низкомолекулярных аминов: замена атома водорода у азота метиламина на электроноакцепторную $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -группу (индукционная константа $\sigma^* = 1,74$ [3]) повышает энергию разрыва связи C—N с 80,7 до 83,5 ккал/моль. С позиций миграционного механизма действие электронного и пространственного факторов в случае бензоильного заместителя направлено в одну сторону: упрочнение связи C—N и затруднение переноса атома водорода должны приводить к возрастанию термической стабильности полимера. На рис. 2, б показан масс-спектр продуктов термической деструкции БПЭИ. Анализ спектра позволил предположить образование в качестве продуктов реакции этиленимина, N-метилэтиленимина, метилвиниламина, пищеразина и бензальдегида. Особого внимания заслуживает факт образования соединений, содержащих метильную группу у атoma азота (N -метилэтиленимиин $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$ и метилвиниламин $\text{CH}_2=\text{CHNHCCH}_3$). Выход этих продуктов можно объяснить в предположении разрыва связи C—C в основной цепи БПЭИ. Высокая термостойкость полимера и кинетические параметры деструкции, сравнимые с соответствующими величинами для полиэтилена, не противоречат такому предположению. Анализ кинетики и состава продуктов разложения БПЭИ дает основания говорить о трех вероятных направлениях деструкции полимера:

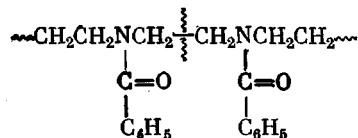
а) разрыве связи C—N в основной цепи полимера



б) разрыве связи азот – карбонильный углерод заместителя



в) разрыве связи С—С в основной цепи полимера



Можно ожидать, что термическая стабильность ПЭИ, содержащего электронодонорную группу у атома азота, будет определяться относительной ролью электронного и пространственного факторов заместителя. Введение электроноакцепторной группы к атому азота ПЭИ должно приводить к росту термостабильности полимера, а степень этого роста будет определяться суммарным эффектом, вносимым электронным и пространственным факторами заместителя. Таким образом, одним из путей повышения термической стабильности полимеров на основе ПЭИ является введение к атому азота громоздких электроноакцепторных заместителей.

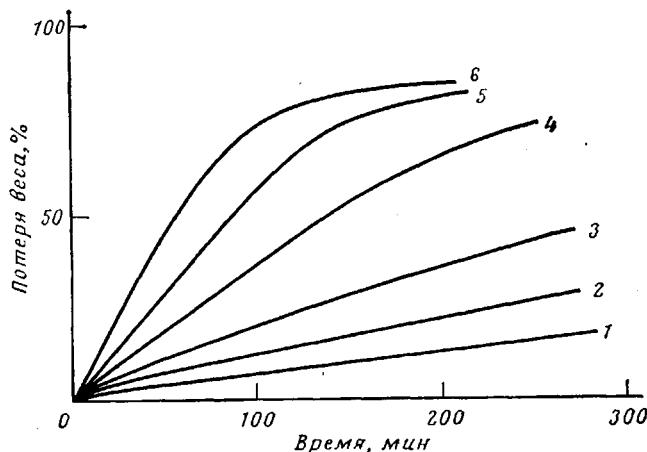


Рис. 3. Кинетика термического разложения БПЭИ на воздухе

Навеска образца 5—8 мг: 1 — 282, 2 — 294, 3 — 315, 4 — 326, 5 — 331, 6 — 344°

На воздухе термическая стабильность МПЭИ и БПЭИ существенно ниже. Сравнение констант скорости термического разложения МПЭИ на воздухе с соответствующими величинами распада в инертной среде показывает, что при 250° скорость деструкции на воздухе в 20 раз выше, чем в атмосфере аргона.

T, °C	181	193	205	225	252
k · 10 ⁴ , сек ⁻¹	1,33 ± 0,12	2,20 ± 0,10	3,72 ± 0,14	5,22 ± 0,24	19,15 ± 0,80

С понижением температуры эта разница будет расти, поскольку энергия активации распада МПЭИ на воздухе (18,8 ккал/моль) значительно ниже, чем в инертной атмосфере. Деструкция МПЭИ на воздухе сопровождается структурированием полимера. Доля конденсированного остатка зависит от температуры и изменяется в исследованном интервале от 40 до 50% от начального веса образца.

Замена метильной группы у атома азота ПЭИ на бензоильную повысила устойчивость полимера к термоокислению и снизила степень структурирования (рис. 3). Доля летучих в условиях пиролиза продуктов разложения БПЭИ превышает 80%. Величины эффективных констант скорости и кинетические параметры процесса ($E_a = 31,9 \pm 1,2$ ккал/моль, $A = 10^{8,4 \pm 0,7}$ сек⁻¹) свидетельствуют о более высокой в сравнении с другими

ранее исследованными образцами полиэтиленимина термостабильности БПЭИ.

$T, ^\circ\text{C}$	281	294	315	326	331	344
$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$0,09 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,04$	$1,40 \pm 0,06$	$2,53 \pm 0,10$

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, О. В. Ананьина*, Высокомолек. соед., *B18*, 499, 1976.
 2. *B. B. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Г. Л. Громова*, Высокомолек. соед., *A17*, 1477, 1975.
 3. *Ю. А. Жданов, В. И. Минкин*, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского университета, 1966.
 4. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электро-ну, под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», 1974.
 5. *C. Мадорский*, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
-