

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 7

УДК 541(64+127):536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

Лазарева С. Я., Осипов А. В., Мальков Ю. Е.

Выполнено исследование кинетики и механизма термического разложения поли-*n*-ксилилена методами динамической термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и анализа газовой фазы продуктов разложения. Сформулированы основные представления о механизме этого процесса и получено его кинетическое описание.

Поли-*n*-ксилилен относится к классу относительно новых полимеров, обладающих рядом ценных свойств: гибкостью при криогенных температурах, малой газопроницаемостью, высокой термостабильностью в отсутствие кислорода и особыми диэлектрическими свойствами.

Исследование термических превращений поли-*n*-ксилилена посвящены работы [1—3]. Однако данные о природе термических превращений, приведенные в литературе, весьма противоречивы, а о кинетике термопрекращения и его механизме неполны и неоднозначны. Это, по-видимому, связано с обычными проявлениями влияния технологии получения полимера на его свойства, в том числе и на характер термических превращений, и с методическими особенностями проводимых исследований.

В настоящей работе приводятся результаты исследования термических превращений поли-*n*-ксилилена, полученного реакцией полирекомбинации ди-*n*-ксилилена. Выполнение этого исследования обусловлено необходимостью выявления возможностей использования поли-*n*-ксилилена в качестве полимерной защитной оболочки продуктов в условиях термического воздействия.

Исследование кинетики термического разложения проводили методами динамического термического анализа на специальной установке для комплексного термического анализа [4]. Основные элементы установки: анализаторы (ТГА+ДТГ) (ДТА) «DUPONT»; устройство для отбора летучих продуктов реакции и система газораспределения. Полимер разлагали в условиях, исключающих его окисление. (Перед опытом камеру прибора дважды эвакуировали до остаточного давления 10^{-3} torr и устанавливали поток гелия $100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$). Величины навесок полимера и скорости нагревания (10 м° ; $2, 5, 10$ и $20 \text{ град}/\text{мин}$) выбирали так, чтобы обеспечить максимальное снижение перепада температуры по веществу и нарушений линейности нагревания в результате превращения. Погрешности измеряемых величин: потеря в весе не более $0,05 \text{ м}^{\circ}$; температура не выше 1° .

Продукты термического разложения поли-*n*-ксилилена анализировали с помощью газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-7А, длина колонки 1 м, твердый носитель — порохром-3, жидккая фаза — дидецилфталат, температура 90° , детектор пламенно-ионизационный). Молекулярную массу продуктов деструкции определяли методом ИТЭК (измерение тепловых эффектов конденсации). Принципы методики кинетического анализа, использованной в настоящей работе, опубликованы в [4, 5]. Все расчеты, связанные с выполнением кинетического анализа, проводили на ЭЦВМ.

Исследовали ряд образцов поли-*n*-ксилилена, полученных при различных температурах подложки ($-10; -5; 5; 10; 15; 30^{\circ}$) *. На рис. 1 представлена характерная термограмма разложения полимера. Как видно, газификация полимера протекает ступенчато. Величина потери в весе

* Полимер получен П. В. Тараковым по методике [2].

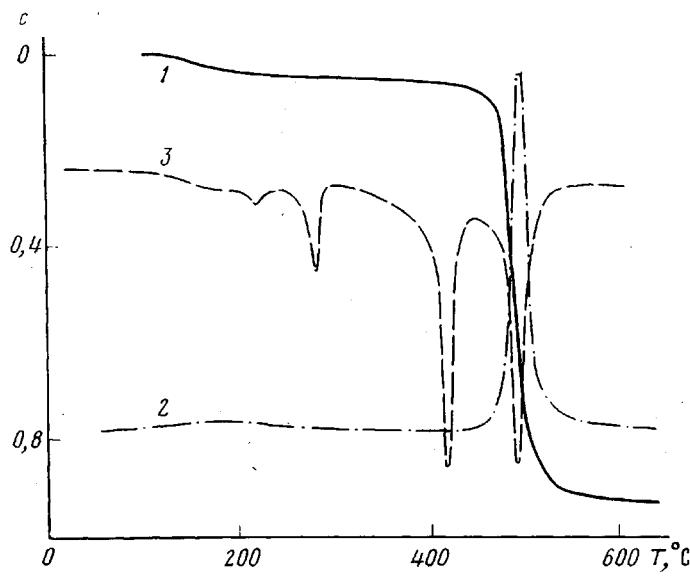


Рис. 1. Кривые термогравиметрического (1), дифференциального термогравиметрического анализа (2) и термограмма (3) поли-*n*-ксилиена, скорость нагревания 10 град/мин

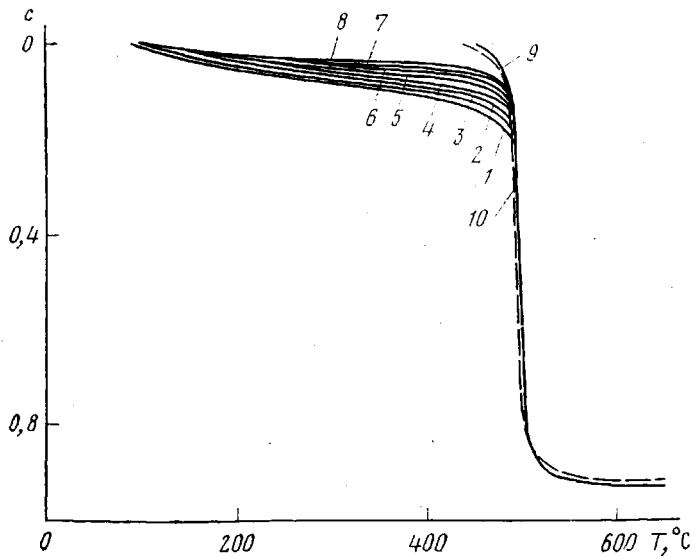


Рис. 2. Приведенные термогравиметрические кривые разложения образцов поли-*n*-ксилиена, полученных при температурах подложки:

1 – 35; 2 – 30; 3 – 25; 4 – 20; 5 – 15; 7 – 5; 8 – 10°; 9 – образец, экстрагированный кипящим хлорформом; 10 – расчетная кривая разложения полимера; скорость нагревания 10 град/мин

на первой ступени (область температур 120–300°) существенным образом зависит от температуры подложки, возрастаая с ее увеличением. Максимальное значение потери в весе при этом не превышало 15% (рис. 2). Количество образующегося твердого остатка ~10% от массы исходного образца. На кривой ДТА можно отметить слабое поглощение тепла в области температур, соответствующих первой ступени потери в весе, эндоэффекты в области температур 230, 270 и 400° и зону интенсивного разложения полимера (~400°), характеризующуюся

поглощением значительного количества тепла. Поскольку нагревание полимера до зоны разложения и последующее охлаждение с контролируемой скоростью показали обратимость превращений при температурах 230, 270 и 400°, с учетом характера кривых тепловыделения можно предположить, что это фазовые переходы первого рода. Форма кривых ДТА не зависела от температуры подложки. Для образцов полимера, экстрагированных кипящим хлороформом или прогретых в вакууме в течение 1,5–2,0 час. при температурах 150–200°, газификация протекала только в зоне основной реакции разложения, причем характерные для исходного поли-*n*-ксилилена обратимые превращения (230, 270, 400°) сохранились. В связи с этим можно предположить, что появление низкотемпературной ступени потери в весе у поли-*n*-ксилилена обусловлено наличием в нем низкомолекулярных примесей, образующихся при получении полимера. Материалы, изложенные далее, относятся к исследованию основной реакции термораспада очищенного поли-*n*-ксилилена.

Газообразные продукты разложения полимера в соответствии с их летучестью разделялись предварительно на три фракции. Фракция I состояла из продуктов, летучих в диапазоне температур интенсивного разложения полимера и конденсирующихся на стеклах изолирующей камеры, по мере выхода из зоны разложения. Цвет ее менялся от светло-желтого до белого. Характерной особенностью этой фракции являлась хорошая растворимость ее продуктов в хлороформе. Среднечисленная молекулярная масса продуктов фракции составляла ~320. Есть все основания предположить, что фракция I представляла собой набор осколков полимерных цепей, по размеру не превышающих пентамеры. На ИК-спектрах этой фракции обнаружено появление интенсивной полосы поглощения 970 см⁻¹, обусловленной всплоскостными деформационными колебаниями C—H-групп, находящихся при двойной связи [6] по сравнению с исходным экстрагированным поли-*n*-ксилиленом (рис. 3)*. Часть газообразных продуктов, не конденсирующихся на стеклах камеры прибора и отводных трубок, отбирали в ловушку при температуре жидкого азота. По данным хроматографического анализа, эта фракция (фракция II) на 85% состояла из *n*-ксилола, 4,5% толуола и 10,5% *n*-метилстирола. Инертный газ-носитель, выходящий из охлаждаемой ловушки, содержал незначительное количество водорода (фракция III). Количественный состав продуктов разложения представлен ниже.

Продукты разложения	твердый остаток	фракция I	фракция II	фракция III
Содержание, вес. %	8,0±1,0	72,0±0,5	18,0±1,0	<1,0

По составу основной массы летучих продуктов можно заключить, что газификация поли-*n*-ксилилена определяется процессом, по характеру проявления близким к «случайным» деструктивным процессам [7], особенностью которых является наличие в продуктах разложения осколков полимерных молекул, по размерам меньших критического куска. По-видимому, разрыв C=C-связей в этиленовых мостиках, ослабленных сопряжением с ароматическим ядром, наиболее вероятен в этом случае для акта иницииро-

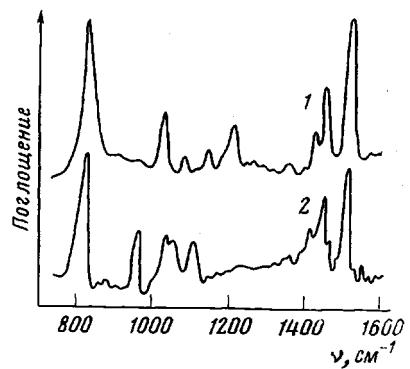
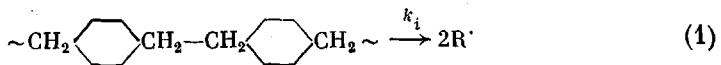


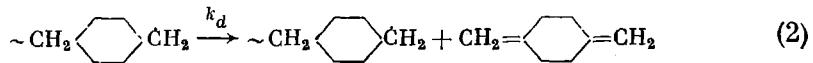
Рис. 3. ИК-спектры исходного поли-*n*-ксилилена (1) и продуктов его термораспада (фракция I) (2)

* ИК-спектр получен Г. Н. Гусевой на спектрометре UR-20.

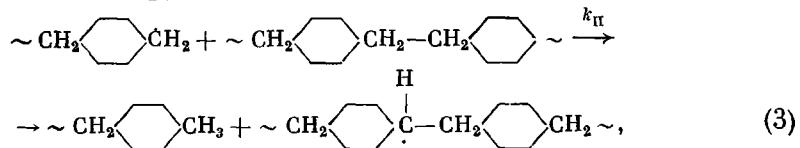
вания процесса термораспада



Дальнейшие превращения образующихся при инициировании полимерных свободных радикалов и будут определять характер термораспада полимера. Возможны два наиболее вероятных направления протекания реакций с участием этих радикалов: деполимеризация по радикальноцепному механизму с образованием значительного количества мономера

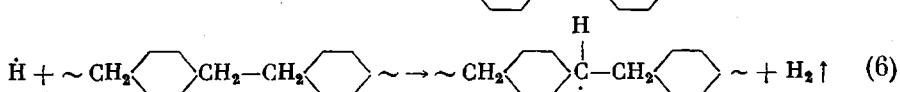
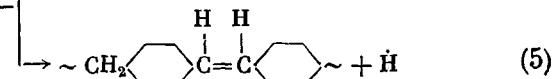
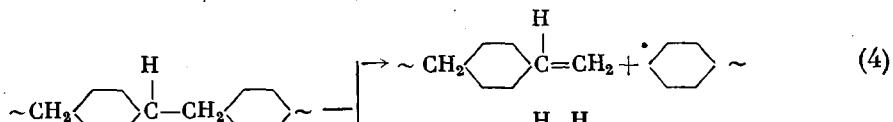


и взаимодействие с соседними полимерными цепями по подвижным атомам водорода метиленовых групп в α -положении к ароматическому ядру



приводящее к образованию внутренних радикалов. Активность внутренних радикалов к реакциям передачи цепи не может быть выше активности концевых радикалов. Это обусловлено резким возрастанием для них энергии активации в подобных реакциях вследствие затрудненности протекания в радикалах неизбежных конфигурационных перестроек (из плоской в тетраэдрическую).

Поэтому наиболее вероятными для внутренних радикалов, по-видимому, следует считать разрывы C—C- и C—H-связей по схеме



Результатом этих превращений должны быть появление осколков полимерных цепей, содержащих в своей структуре двойные связи винилового и транс-стильбенового типа, а также молекулярный водород в соответствии с реакцией (6). Нетрудно убедиться, что соотношение скоростей реакции (2) и (3) является определяющим для состава продуктов разложения полимера

$$\frac{w_d}{w_{\text{II}}} = \frac{k_{od} \exp\left(-\frac{E_p + Q}{RT}\right) [\text{R}^{\cdot}]}{k_{on} \exp\left(-\frac{E_{\text{II}}}{RT}\right) [\text{R}^{\cdot}] [\text{H}]} \quad (7)$$

где w_d и w_{II} — скорости реакций деполимеризации и передачи цепи соответственно; $[\text{R}^{\cdot}]$ — концентрация активных радикалов в системе; $[\text{H}]$ — концентрация атомов водорода ($\sim 10^{23}$); k_{od} — предэкспонент мономолекулярной реакции деполимеризации (10^{13} сек^{-1}); E_p — энергия активации роста цепи ($21-29 \text{ кДж/моль}$); Q — тепловой эффект полимеризации ($42-$

84 кДж/моль); k_0 — предэкспонент реакции передачи цепи (10^{-15} — 10^{-14}); E_a — энергия активации реакции передачи цепи (~33 кДж/моль) [8, 9]. Оценки величины этого соотношения для диапазона температур разложения поли-*n*-ксилилена дают значения $<10^{-1}$. Таким образом, реакция (3) должна преобладать в превращениях радикалов, образующихся на стадии инициирования. Это положение хорошо согласуется с данными по составу и структуре продуктов разложения. Действительно, выход летучих при термораспаде поли-*n*-ксилилена, по-видимому, определяется реакциями (1) и (4), постепенное разрушение полимерных цепей в которых приводит к появлению в системе осколков, по размеру меньших критического куска, содержащих в структуре двойные связи обоих типов и составляющих основу продуктов фракции I. Наличие в газовой фазе более низкомолекулярных продуктов, таких, как *n*-ксиол, *n*-метилстирол, толуол и водород, обусловлено, вероятно, протеканием реакций передачи цепи на концы макромолекул и реакций атомарного водорода с метиленовыми группами подвижных цепочек. К появлению твердого нерастворимого остатка в этом случае приводит коксование полимера, вызванное его частичной дегидрогенизацией и структурированием, вследствие рекомбинации внутренних полимерных радикалов.

По характеру зависимости энергии активации от конверсии до летучих, как это видно из нижеуказанных данных,

c	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$E, \text{ кДж/моль}$	310±5	320±8	310±13	310±5	310±8	310±5	310±5	320±5	320±8

можно заключить, что процесс термораспада описывается уравнением

$$\frac{dc}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(c), \quad (8)$$

соответствующим «простому» процессу термораспада полимерного материала [4, 5].

В соответствии с изложенным выше принимаем, что кинетическая функция $f(c)$ в уравнении (6) имеет вид, характерный для «случайных» процессов [7], тогда

$$\frac{dc}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [(L-1)(1-c) - (1-\alpha)^L(L-1)], \quad (9)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; L — величина критического куска, а α — глубина разложения полимера. Поиск численных значений кинетических параметров, входящих в кинетическое описание процесса термораспада поли-*n*-ксилилена, осуществляли с помощью программы, реализующей алгоритм поиска локального минимума методом «симплексов» [10].

Минимизировалась при этом функция

$$\Phi = \sum_{i=1}^N (c_i^{\text{эксп}} - c_i^{\text{расч}})^2, \quad (10)$$

где $c_i^{\text{эксп}}$ — экспериментальные значения конверсии до летучих; $c_i^{\text{расч}}$ — расчетные значения конверсии до летучих при некоторых значениях вектора кинетических параметров. В такой постановке решение обратной задачи кинетического анализа заключается в поиске кинетических параметров, обращающих в минимум целевую функцию. Выбор начальных приближений значений кинетических параметров для поиска определялся данными формально-кинетического анализа и следующими физическими соображениями. Для энергии активации область поиска ограничивали областью значений: $E = E_{c=\text{const}} \pm 0,2E_{c=\text{const}}$, где $E_{c=\text{const}}$ — энергия активации, опреде-

ленная в методе сечений $c=\text{const}$. Нетрудно убедиться, что для реальных химических процессов значения энергии активации E и $\ln k_0$ должны быть величинами одного порядка, поскольку процессы, в которых $E \gg \ln k_0$, не наблюдаются из-за их большой длительности, а процессы с $E \ll \ln k_0$ протекают очень быстро и поэтому не могут быть исследованы методами динамического термического анализа. В связи с этим область приближений для поиска k_0 ограничивали пространством

$$\ln k_0 = E \quad (11)$$

Для величины критического куска по данным анализа газовой фазы можно принять область

$$4 \leq L \leq 6 \quad (12)$$

Найдены следующие значения кинетических параметров

$k_0, \text{мин}^{-1}$	$E, \text{Дж/моль}$	L	Φ
10^{21}	316 000	5,5	$0,4 \cdot 10^{-3}$

Как видно из рис. 3, расчетная кривая разложения поли-*n*-ксилилена на основе полученного кинетического описания процесса при данной точности описания довольно хорошо согласуется с экспериментом.

Государственный институт
прикладной химии

Поступила в редакцию
16 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, 55, 223, 1955.
2. J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 41, 133, 1959.
3. A. T. Каляшник, И. Е. Кардаш, Т. С. Шипкова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 526, 1966.
4. Ю. Е. Мальков, А. И. Бенин, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A12, 2738, 1974.
5. А. И. Бенин, И. С. Израэлит, А. А. Коссой, Ю. Е. Мальков, Физика горения и взрыва, 1, 54, 1973.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 68.
7. R. Simha, L. A. Wall, J. Polymer Sci., 6, 39, 1951.
8. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973, стр. 193.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
10. Д. Химмельблау, Анализ процессов статистическими методами, «Мир», 1973, стр. 396.

THE STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF POLY-*p*-XYLYLENE THERMAL DEGRADATION

Lazareva S. Ya., Osipov A. V., Mal'kov Yu. E.

Summary

The study of the kinetics and mechanism of poly-*p*-xylylene thermal degradation is performed by the methods of dynamical thermogravimetry, differential scanning calorimetry and the analysis of the gaseous phase of degradation products. The basic views about the mechanism of this process are formulated and its kinetic description is obtained.