

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б)XXI

1979

№ 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

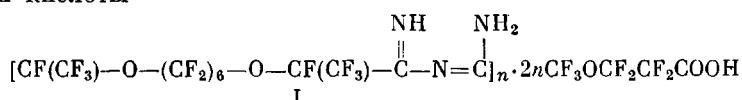
УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДЕФЕКТНЫХ СТРУКТУР

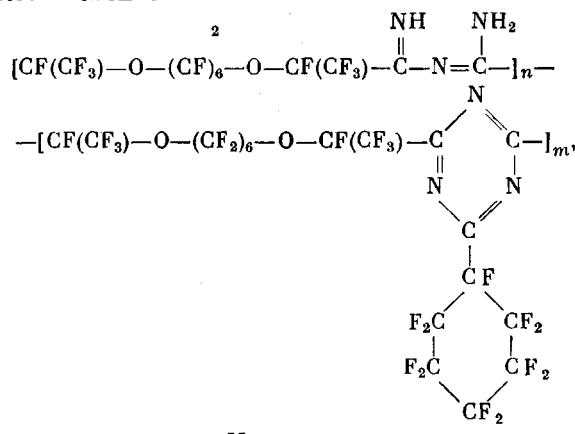
*Мелгаев В. Н., Ярош А. А., Круковский С. П.,
Пономаренко В. А.*

Линейные полиперфтороксаалкилентриазины характеризуются той или иной степенью разнозвенности. Дефектные звенья, входящие в их состав, понижают термостойкость полимеров [1]. Однако, как правило, содержание этих дефектных звеньев невелико и поэтому оценка их термостойкости затруднительна. Индивидуальные же соединения, моделирующие дефектные звенья, нельзя использовать в термогравиметрических исследованиях вследствие их летучести.

В связи с этим для изучения термостойкости имидоиламидиновых группировок в солевой форме и в свободном виде, являющихся основными дефектными звеньями в полиперфтороксаалкилентриазинах, были специально синтезированы соль полииимиодиламидина и перфторметоксиципропионовой кислоты



и полиперфтороксаалкилентриазин, содержащий около 50% свободных имидоиламидиновых звеньев



II

где $m \approx n$.

Полимер II не содержал солевых имидоиламидиновых группировок, поскольку перфторциклогексанкарбоновая кислота, первоначально образующая соль с имидоиламидиновой группой, легко разлагалась при незначительном нагревании [2] полимера с выделением летучих продуктов. Это предварительное нагревание до 100° не сопровождалось конденсацией имидоиламидиновых группировок.

На рис. 1 (кривая 1) и 2 представлены термогравиметрическая кривая соли I и хроматограммы газообразных продуктов ее распада.

В интервале от 20 до ~250° наблюдается высокая скорость потери веса. Распад соли сопровождается незначительным выделением CO₂ (рис. 2),

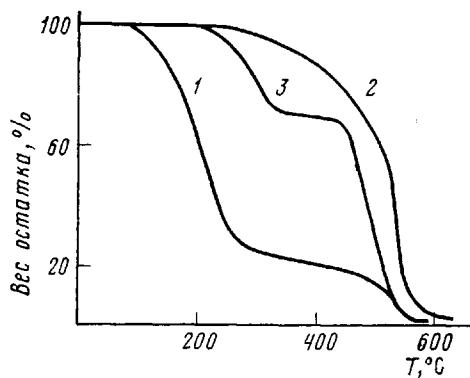
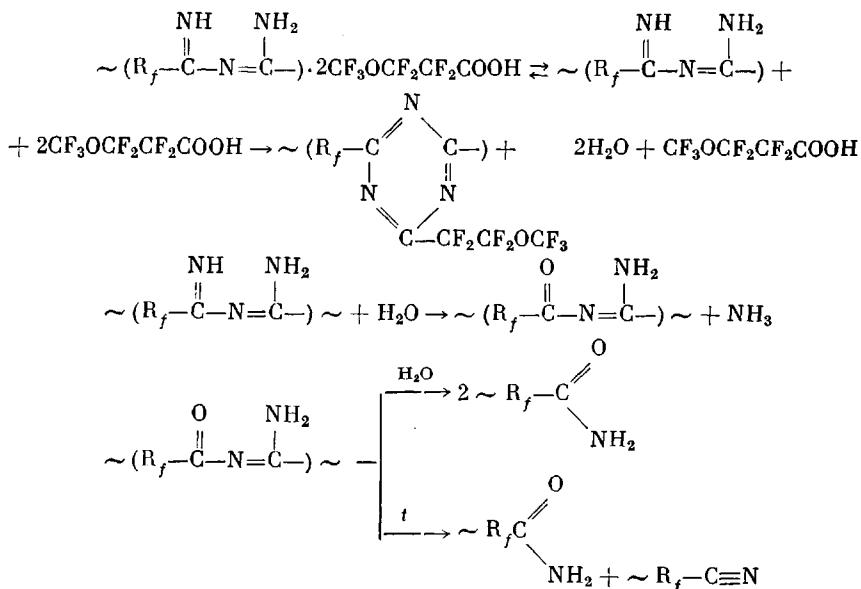
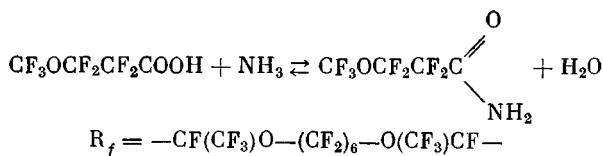


Рис. 1. Кривые ТГА полимерной соли I (1), полимера, образовавшегося при ее распаде (2) и полимера II (3)

в удалении из зоны пиролиза жидкых летучих продуктов. Действительно, методом ИК-спектроскопии (рис. 3) в жидких продуктах деструкции соли I помимо перфторметоксипропионовой кислоты (900 и 1780 см⁻¹) были обнаружены соединения с нитрильными (2270 см⁻¹) и амидными (1750, 3520 см⁻¹) группами, вероятная схема образования которых приведена ниже





В интервале от 250 до 430° скорость разложения соли I резко замедляется (рис. 1), идет образование спицового полимера, который нерастворим в кипящем C₆F₆. Основным газообразным продуктом деструкции в этом интервале является CO₂ (рис. 2, б). Выше 430° наблюдается интенсивное

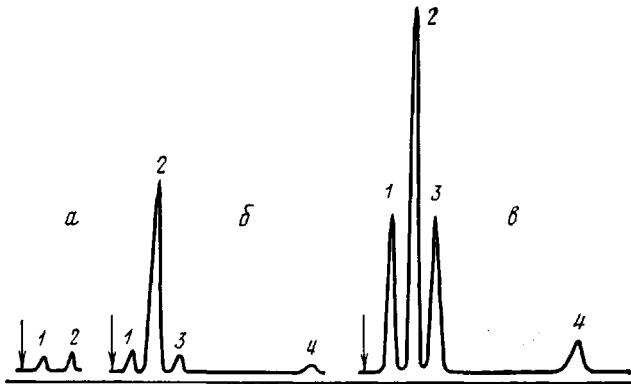


Рис. 2. Хроматограммы газообразных продуктов деструкции полимерной соли при различных температурах: а – 20–250°; б – 250–430°; в – 430–530°; 1 – CO; 2 – CO₂; 3 – C₂F₄; 4 – C₃F₈

разложение образовавшегося спицового полимера с выделением CO, CO₂, C₂F₄ и C₃F₈ (рис. 2, в). Кривая ТГА спицового полимера, специально полученного предварительным нагреванием соли I до 310° в токе гелия, приведена на рис. 1 (кривая 2).

Для начальной и конечной стадий разложения полимерной соли I были определены значения эффективных энергий активации, которые оказались равными 6,2 ккал/моль для первой стадии и 44,8 ккал/моль – для второй (расчет по методу Ван-Кревелена [3]) и 8,8 ккал/моль для первой стадии и 39,6 ккал/моль – для второй (расчет по методу Райха [4]). Как видно, на первой стадии энергия активации распада невелика, поскольку она определяется диссоциацией соли перфторметоксиарционовой кислоты с очень слабым основанием – полиидиомиламидином. На второй стадии (430–530°) происходит деструкция спицового полимера, образовавшегося в интервале от 250 до 430°. Эффективная энергия активации распада его значительно выше, чем у исходной соли I. По данным ИК-спектроскопии он представляет собой спицкий полиперфтороксаалкилентриазин, содержащий дефектные звенья.

Распад полиперфтороксаалкилентриазина II в интервале 150–300° (рис. 1, кривая 3) также сопровождается значительной потерей веса, но меньшей, чем в случае соли I. Жидкие продукты деструкции, согласно ИК-спектрам, представляли собой низкомолекулярные полиперфтороксаалкилентриазины.

При нагревании полимера II происходит конденсация имидоиламидиновых групп. Этот процесс сопровождается образованием спицового полимера, амиака и олигомерных перфтороксаалкилентриазинов, которые удаляются в условиях опыта из зоны циролиза.

Исследование термической деструкции полимерных дефектных структур I и II методом термогравиметрии показало, что имидоиламидиновые группы нестабильны и при температуре 100–300° претерпевают различ-

ные превращения, сопровождающиеся распадом и сшиванием полимерных цепей с образованием ряда термически неустойчивых соединений. Последние при более высоких температурах могут инициировать дальнейшее более глубокое разложение образовавшихся полимеров.

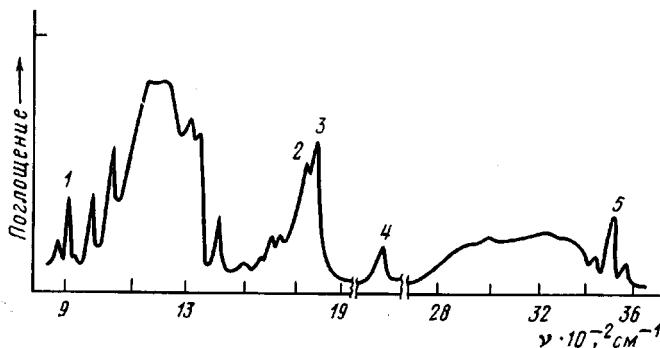
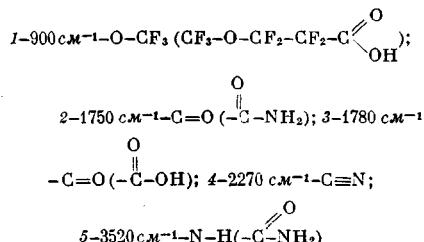


Рис. 3. ИК-спектр жидкого продукта деструкции полимерной соли, выделившегося до 300°С:



Полимидоиламидин получали по методу [5]. Соль I синтезировали, прибавляя раствор полимидоиламидина в C₆F₆ к рассчитанному количеству перфторметоксипропионовой кислоты. Найдено, %: C 22,60; F 60,90; N 3,90; H 0,47. C₂₀H₅N₃O₈F₃₄. Вычислено, %: C 23,0; F 59,90; N 4,28; H 0,49.

Полиперфтороксаалкилентриазин II синтезировали по методу (5). Найдено, %: C 27,30; H 0,24; N 6,34; F 61,02. Этот состав соответствует полимеру, содержащему ~50% незациклизованных имидоиламидиновых группировок.

Термогравиметрические исследования проводили на электронных термовесах, сблокированных с газовым хроматографом в условиях аналогичных условиям в работе [6]. Деление газообразных продуктов деструкции вели на порапаке-Q при 60° и скорости гелия 40 мл/мин.

Жидкие и смолообразные продукты деструкции собирали в U-образной ловушке, присоединенной к нижней части трубы печи. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «UR-10A».

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

Поступила в редакцию
17 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Шелгаев, А. А. Ярош, Г. М. Толмачева, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко. Высокомолек. соед., Б20, 814, 1978.
2. G. Gambaretto, G. Troilo, M. Napoli, Chem. Ind., 52, 1097, 1970.
3. V. Krevelen D. W., V. Heerden, F. J. Huntjeus, Fuel, 30, 253, 1951.
4. L. Reich, H. T. Lee, D. W. Levi, J. Polymer Sci., 131, 535, 1963.
5. P. D. Shuman, E. C. Stump, Пат. США 3888854, 1972.
6. В. А. Пономаренко, В. Н. Шелгаев, А. Г. Кечина, А. А. Ярош, С. П. Круковский, Высокомолек. соед., А16, 553, 1974.