

[6, 7]. В последнем случае должна возрастать разветвленность макромолекул.

Одним из реологических методов анализа разветвленности макромолекул, рассмотренных в работе [8], служит частотная зависимость отношения модуля упругости расплава G' к модулю потерь G'' . Показано, что для ПЭВП с увеличением длиноцепочечной разветвленности при одинаковых значениях частоты приложения нагрузки величина отношения G'/G'' уменьшается. Есть все основания полагать, что эта закономерность будет иметь место и для ПП. На рис. 3 показаны соответствующие характеристики для исходного образца ПП и образцов, деформированных в течение 10 и 40 мин. Видно, что по мере увеличения длительности деструкции отношение G'/G'' в широком диапазоне частот уменьшается. Это подтверждает предположение о том, что наблюдаемое уменьшение вязкости расплава ПП представляет собой результат реакции деструкции и спшивания, возникающих при механоактивированном распаде макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.—Л.: Энергия, 1964. 280 с.
2. Регель В. Р., Служек А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
3. Химические добавки к полимерам/Справочник под ред. Масловой И. П. М.: Химия, 1981. 262 с.
4. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинова А. А., Крашенников С. К. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 1, с. 226.
5. Журков С. Н., Санфирова Т. Д. Докл. АН СССР, 1955, т. 101, № 2, с. 237.
6. Гольдберг В. М., Ярлыков Б. В., Паверман Н. Г., Березина Е. И., Акутин М. С., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 11, с. 2437.
7. Лаврушин Ф. Г., Гольдберг В. М., Акутин М. С., Гимильянов Ф. Г. Высокомолек. соед. Б., 1978, т. 20, № 5, с. 367.
8. Rideal G. R., Padgett J. C. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, № 57, p. 1.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.V.1984

УДК 541.64 : 547.241 : 542.953

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ 3,4-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕН-2-ФОСФОНАТОВ

Репкин В. Ю., Лыков А. Д., Машляковский Л. Н.

Ранее [1] описан синтез поли-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов (ПДБФ), сочетающих весь комплекс свойств высокополимеров наряду с пониженной горючестью. Однако детального изучения закономерностей пиролиза ПДБФ, во многом определяющего их поведение в пламени и, в частности, обусловливающего природу продуктов, поставляемых в зону горения, не предпринималось. Цель настоящей работы — исследование термоокислительной деструкции ПДБФ.

Исходные полимеры общей формулы $\{CH_2-C[P(O)(OR)_2]=CCl-CHCl\}_n$, где $R = CH_3$ (ПДБФ-1), C_2H_5 (ПДБФ-2), C_3H_7-N (ПДБФ-3), C_4H_9-N (ПДБФ-4), C_6H_5 (ПДБФ-5), получали радикальной полимеризацией соответствующих 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов, как описано в работе [1]. Мономеры синтезировали согласно методике [2].

Деструкцию ПДБФ в изотермическом режиме изучали на специально сконструированных термовесах, в динамическом режиме — на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 10 град/мин. Константы скорости и энергии

активации разложения полимеров определяли по методу Мадорского [3]. ИК-спектры пленок толщиной 15–30 мкм снимали на спектрофотометре UR-20 в области 400–3600 см⁻¹.

Как видно из рис. 1, ПДБФ в условиях изотермического нагревания на воздухе заметно теряют в весе уже при 150°; в инертной атмосфере скорость убыли веса несколько понижается. Кинетические характеристики разложения ПДБФ на воздухе (рис. 2, таблица) свидетельствуют о том,

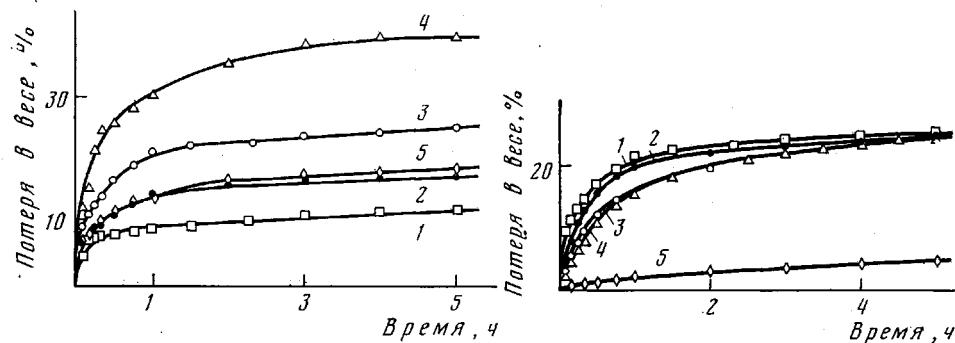


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Термоокислительная деструкция ПДБФ-1 на воздухе (1–4) и в среде аргона (5): 1 – 150, 2 – 175, 3, 5 – 185, 4 – 200°

Рис. 2. Термоокислительная деструкция ПДБФ при 185°. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

что термическая стабильность полимеров существенно зависит от природы заместителей в фосфонатной группировке, а изучаемые реакции деструкции протекают по первому порядку.

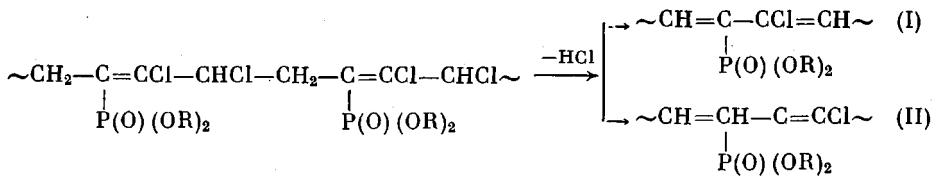
Очевидно, основной вклад в величину убыли веса ПДБФ в области 150–200° вносит протекание реакций дегидрохлорирования, активированных наличием аллильных атомов хлора и двойных связей в макропепях.

Термоокислительная деструкция ПДБФ

Полимер, №	Изотермический режим				Динамический режим		
	Константа скорости деструкции $k \cdot 10^4$ (с ⁻¹) при температуре, °C				E_a , кДж/моль	Температурный интервал, °C	E_a' , кДж/моль
	150	175	185	200			
1	0,22	0,63	0,94	1,24	58,2	215–240	134,4
1 *	0,17	0,51	0,72	0,97	62,4	–	–
2	0,21	0,44	0,73	1,12	59,0	220–260	136,8
3	0,18	0,44	0,58	1,01	60,3	220–260	128,2
4	0,16	0,43	0,53	1,00	61,5	220–260	141,7
5	0,02	0,06	0,09	0,22	77,0	270–305	134,9

* В среде аргона.

В ИК-спектрах ПДБФ-1, полученных при нагревании полимера на воздухе (рис. 3), наблюдается постепенное исчезновение полосы поглощения 752 см⁻¹ валентных колебаний C—Cl в хлорметиновой группе [4] и появление новой полосы поглощения 1633 см⁻¹, интенсивность которой нарастает со временем, паряду с сохранением полосы 1590 см⁻¹ двойной связи C=C исходного полимера. Это свидетельствует об удалении хлора из макромолекул и появлении в структуре полимера полисопряженных фрагментов I и(или) II



В области 3020 см^{-1} спектр практически не изменяется из-за близости частот валентных колебаний C—H в группах $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CH}=$. Точно так же не проявляются четко и полосы деформационных колебаний $=\text{CH}-$ в структурах I или II вследствие их перекрывания интенсивным поглощением $1251, 1180$ и 1026 см^{-1} соответственно P=O- и P—O—CH_3 -групп

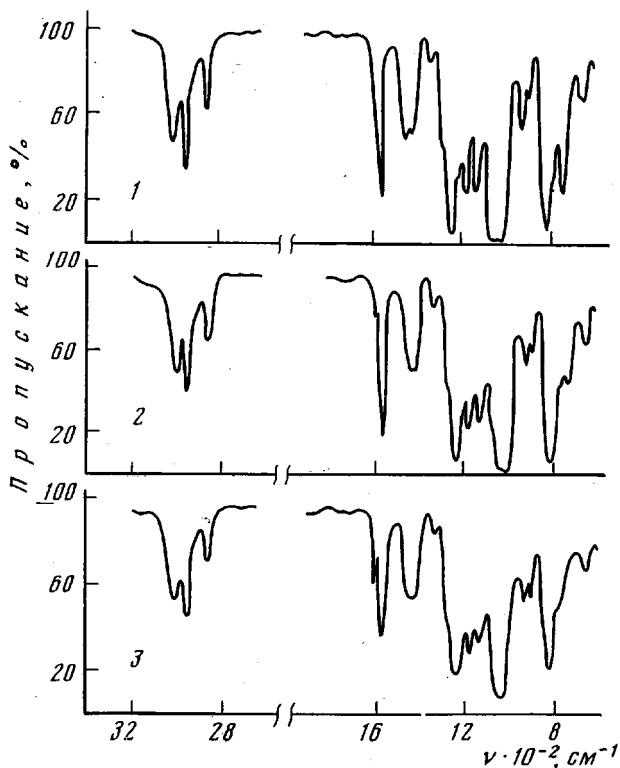


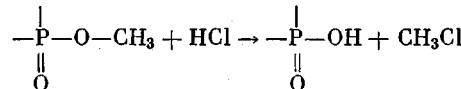
Рис. 3. Изменение ИК-спектра ПДБФ-1 в процессе нагревания на воздухе при 185° . Потеря в весе, %: 1 – 0; 2 – 8,8; 3 – 15,8

[4]. Характерно, что в спектрах частично деструктированного на воздухе ПДБФ-1 отсутствует поглощение карбонильной группы в области 1660 – 1725 см^{-1} , т. е. процесс элиминирования HCl при умеренном нагревании, очевидно, не сопровождается вторичными реакциями окисления полимера.

Таким образом, представленные в таблице значения энергий активации E_a термоокислительной деструкции ПДБФ в интервале 150 – 200° фактически эквивалентны эффективной E_a брутто-дегидрохлорирования полимеров. Учитывая известную величину E_a статистического отщепления HCl от нормально построенных звеньев ПВХ ($E_a=90,0 \text{ кДж/моль}$ [5]), можно заключить, что более низкие значения E_a и соответственно меньшая термическая стабильность ПДБФ обусловлены присутствием в макромолекулах фрагментов $-\text{C}[\text{P(O)(OR)}_2]=\text{CCl}-$, облегчающих элиминирование хлористого водорода.

Возникновением последовательностей сопряженных двойных связей, очевидно, обусловлена интенсивная коричневая окраска полимеров [6],

появляющаяся уже при сравнительно низких степенях деструкции, а также уменьшение растворимости ПДБФ после термического воздействия. Не исключено, что последнее связано также с образованием пространственно-сшитых структур в результате протекания реакций межмолекулярного дегидрохлорирования, характерного для хлорированных полимеров [5–7], и деалкилирования фосфонатных групп с отщеплением хлористого метила, значительное количество которого наряду с HCl обнаружено с помощью пиролитической масс-спектрометрии в продуктах пиролиза ПДБФ-1 при 150–300°. Впрочем, появление хлористого метила может быть связано и с взаимодействием первоначально образовавшегося HCl с фосфонатными группами [8]



Возникающие при этом кислотные группировки также могут приводить к спшивке макроподцепей за счет образования пирофосфонатных связей.

На основании изложенного выше можно сделать вывод: уменьшение начальной скорости разложения полимеров с увеличением размеров алкильных радикалов в группе $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ в ряду ПДБФ-1 – ПДБФ-4, очевидно, обусловлено возрастанием пространственных затруднений реакциям внутри- и межмолекулярного дегидрохлорирования. В соответствии с этим полимер ПДБФ-5, содержащий объемистые арильные группы, обладает существенно (почти на порядок) более высокой термостабильностью (рис. 2, таблица).

В области 220–300° происходит глубокий распад макромолекул ПДБФ (энергия активации термоокислительной деструкции, вычисленная для этого температурного интервала по методу Фримэна – Кэрролла [9], составляет 128–142 кДж/моль), о чем свидетельствует резкое уменьшение веса полимеров и значительный экзотермический эффект на кривых ДТА (рис. 4). В этом температурном диапазоне происходит выделение основного количества газообразных продуктов, поставляемых в зону пламени в условиях горения. В дальнейшем с повышением температуры (выше 300°) резко снижается скорость разложения образцов и уменьшается тепловыделение (рис. 4). Согласно результатам элементного анализа, полимеры в данный момент почти полностью лишены хлора, в то время как содержание фосфора в них остается по-прежнему высоким. Например, у ПДБФ-1 после потери 39,5% веса содержание хлора и фосфора составляет соответственно 0,6 и 15,2% вместо исходных 30,7 и 13,4%. Вероятно, присутствие фосфора и определяет такое замедление скорости термораспада ПДБФ при динамическом нагревании от 300 до 600°, катализируя коксование, вследствие чего при 500° потеря в весе полимеров не превышает 60–65%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что термоокислительная деструкция ПДБФ начинается с элиминирования HCl, а на более глубоких стадиях сопровождается интенсивным коксообразованием,

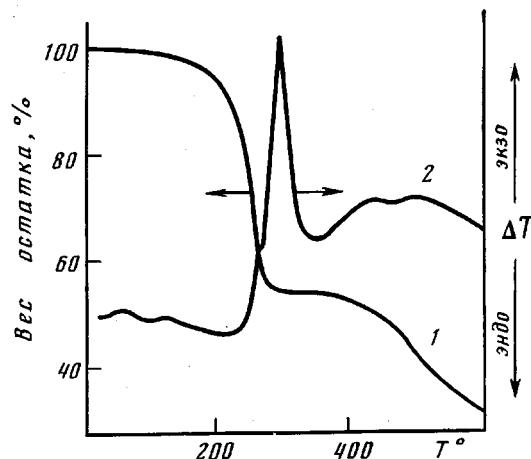


Рис. 4. Кривые ТГА (1) и ДТА (2) ПДБФ-1 при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин

очевидно, катализируемым фосфорсодержащими группировками. Оба фактора способствуют ингибиованию горения полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю., Охрименко И. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с 1252.
2. Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Вафина Г. С., Ионин Б. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 8, с. 1703
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 591 с.
5. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 498.
6. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры М.: Химия, 1979. 232 с.
7. Польман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский А. С., Медведева А. М., Соколовский А. А., Шашков А. С., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. В кн.: Кинетика и механизм полиреакций. Будапешт: Академия киадо, 1969, т. 5, с. 61.
8. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 184.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 525 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25.V.1984

УДК 541(64+127) : 547.81

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЖИДКОЙ И ПАРООБРАЗНОЙ ВОДОЙ

Зенков И. Д., Менько В. Ю., Фролов М. В.,
Словецкий В. И., Папков С. П.

Поглощение паров воды целлюлозой и ее смачивание водой — процессы экзотермические. При этом выделяется довольно большое количество тепла [1, 2]. Дифференциальная теплота сорбции воды целлюлозой достигает существенных величин, если целлюлоза находится в сухом состоянии [1]. Эта величина зависит от условий удаления влаги из целлюлозы [3] и резко уменьшается с возрастанием влагосодержания в исходной целлюлозе [1]. Теплота смачивания водой различных целлюлозных материалов зависит от их происхождения. Для хлопка она составляет 42–46 Дж/г, для различных сортов древесной целлюлозы — 53–58 Дж/г, для гидратцеллюлозных (искусственных) волокон — 83,7–104,6 Дж/г [2].

Цель настоящей работы — выяснение динамики процессов, протекающих при взаимодействии сухой целлюлозы с парообразной и жидкой формами воды.

Использован калориметрический метод, позволяющий дифференцировать по времени ход выделения тепла. Эксперименты проводили на микрокалориметре Кальве модель ВТ-215 при 303 К и атмосферном давлении. Образцы целлюлозы сушили в вакуумном шкафу (остаточное давление ~10 мм рт. ст.) при 333 К в течение 8 ч (до постоянного веса) и до начала опытов изолировали от воздействия атмосферной влаги. Навеску образца ~0,03 г (точность взвешивания ±0,0002 г) помещали в герметическом состоянии в рабочую ячейку калориметра объемом 10 мл, куда предварительно вносили 1 мл воды. Ячейку терmostатировали при заданной температуре и после установления теплового равновесия приводили в соприкосновение с парами воды или погружали непосредственно в воду. Тепловой эффект регистрировали на цифропечатающем устройстве и записывали в виде кривых на диаграммной ленте в зависимости от времени течения теплового процесса.

Как показали исследования, проведенные в описанных условиях, кинетика тепловыделения характеризуется двумя стадиями. На первой наблюдается эндотермический эффект, а на второй (более медленной) преобладает экзотермический. Это разделение общего процесса взаимодействия