

УДК 541.64:536.4

В. С. Папков, М. Н. Ильина, Д. Р. Тур, Г. Л. Сленимский

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИ-*бис*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА**

Методами динамического и изотермического ТГА исследована термическая деструкция поли-*бис*-трифторэтооксифосфазена. Показано, что кинетика этого процесса соответствует модели деполимеризации с двуступенчатым инициированием, при котором нормальные фосфазеновые звенья сначала трансформируются в дефектные, а последующее превращение дефектных звеньев приводит к возникновению активных центров деполимеризации. Развито представление о том, что такими дефектными звеньями, инициирующими деполимеризацию, являются оксофосфазеновые звенья типа $-\text{P}(\text{O})-\text{NH}-$ и $-\text{P}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CF}_3)-$.

Полиорганофосфазены (**ПФ**) деполимеризуются при повышенных температурах с образованием низкомолекулярных циклических продуктов [1–3]. Механизм деполимеризации **ПФ** в настоящее время не ясен и является предметом исследования. Особое внимание было уделено изучению деполимеризации поли-*бис*-трифторэтооксифосфазена (**ПФФ**), поскольку роль побочных реакций при деструкции этого полимера крайне незначительна, и он деполимеризуется практически полностью. Перечень работ, посвященных исследованию деполимеризации **ПФФ**, и краткое их обсуждение приведены в работе [4]. Кинетические исследования [4, 5] на основе известных моделей деполимеризации не позволили пока прийти к однозначному выводу о природе дефектных групп и возможном механизме действия.

В настоящей работе предпринята попытка конкретизировать природу дефектных групп и активных центров, инициирующих распад полифосфазеновой цепи в **ПФФ**. С этой целью методами изотермического и динамического ТГА исследована термическая деполимеризация ряда образцов **ПФФ**, отличающихся содержанием различных дефектных групп, и проанализирована кинетика этого процесса на основе развитой нами модели деполимеризации с двуступенчатым инициированием [6, 7].

Изследовали образцы **ПФФ**, полученные замещением атомов хлора в полидихлорфосфазене (**ПХФ**) трифторэтилатом натрия при комнатной температуре в среде толуол – ТГФ по методике [8]. **ПХФ** синтезировали в условиях, позволяющих получать практически неразветвленный полимер [9]. Образцы **ПФФ** очищали от NaCl центрифугированием 1%-ного раствора в ацетоне, а затем дважды переосаждали водой и сушили в вакууме при 1,33 Па. Варьирование условий реакции замещения (табл. 1) позволило получить образцы **ПФФ**, содержащие различное количество дефектных звеньев с группами $\text{P}-\text{OH}$ и $\text{P}-\text{Cl}$. Ранее было показано [10], что **ПФФ** содержит дефектные звенья с двумя незамещенными атомами хлора у атома фосфора. Количество звеньев $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ рассчитывали из содержания хлора в полимере, которое определяли методом рентгенофлюоресцентной спектроскопии с точностью $\pm 0,005$ вес. % [8].

Образцы **ПФФ-4** и **ПФФ-5** (табл. 1) синтезировали в условиях, когда наряду с основной реакцией замещения атома хлора протекала побочная реакция гидролиза связи $\text{P}-\text{Cl}$, приводящая к образованию дефектных звеньев со связями $\text{P}-\text{OH}$. О наличии таких групп судили косвенно. Согласно работе [11], их присутствие в молекулах является причиной гидролитической неустойчивости и фрагментации полифосфазеновых цепей при кипячении водно-ацитонового раствора полимера. В то же время присутствие небольшого количества звеньев с незамещенными атомами Cl не приводит к фрагментации макромолекул в указанных условиях гидролиза (ср. **ПФФ-2** и **ПФФ-4**).

После кипячения при 56° более 20 ч раствора полимера (концентрация 1,5 г/дл) в ацетоне, содержащем 10 об.% воды, характеристическая вязкость $[\eta]$ полимера стремится к пределу. Предельную степень фрагментации макромолекул можно использовать как параметр, косвенно характеризующий содержание групп Р—ОН в полимере. Для их количественного определения из значения $[\eta]$ гидролизованного полимера необходимо знать связь между $[\eta]$ и \bar{M}_n . Эта связь зависит от ММР и специфична для каждого образца. Однако ориентировочно оценить содержание групп Р—ОН оказалось возможно, основываясь на найденной ранее зависимости $[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-6} \bar{M}_n^{0,88}$ [12]. В предположении, что после гидролитической деструкции $\bar{M}_n/\bar{M}_n \approx 2$, содержание указанных групп в ПФФ-4 и ПФФ-5 составляло 0,11 и 0,08 мол.% соответственно.

Согласно данным сканирующей калориметрии, у всех образцов температура перехода кристалл — мезофаза составляла $94\text{--}96^\circ$ (при повторном нагревании), теплота перехода ~ 32 Дж/г, переход мезоваза — изотопный расплав происходил в интервале температур $220\text{--}260^\circ$, теплота этого перехода ~ 4 Дж/г [13].

Кинетику деполимеризации исследовали методом ТГА изотермически и при динамическом нагревании на установке УВДТ [14] в вакууме 0,1 Па. Образцы полимера весом 0,9–1,0 мг пиролизовали в платиновом тигле. При исследовании изменения $[\eta]$ ПФФ в процессе деполимеризации пиролизовали образцы весом 40–50 мг в аналогичных условиях. \bar{M}_n пиролизованных образцов вычисляли из значений $[\eta]$ и коэффициента седиментации S_0 в ТГФ по методу [15]. Подробный анализ продуктов пиролиза не проводили, однако методом ГЖХ было установлено, что ими являются низкомолекулярные циклы $[(CF_3CH_2O)_2PN]_n$ ($n=3\text{--}5$).

Сопоставление кривых ТГА различных образцов ПФФ показывает (рис. 1), что наличие в полимере дефектных звеньев с группами Р—ОН существенно сказывается на его термической стабильности. Форма кривых ТГА ПФФ-4 и ПФФ-5, содержащих 0,11 и 0,08 мол.% указанных дефектных звеньев, свидетельствует о нескольких последовательных стадиях деполимеризации. Первая стадия начинается уже выше 200° . Особенno отчетливо она проявляется в случае ПФФ-5. Изотермические кривые потери веса (рис. 2) подтверждают наличие отдельной первой стадии деполимеризации. Общая относительная потеря веса на этой стадии деполимеризации ПФФ-5 составляет $\sim 0,18$. По-видимому, можно выделить еще одну стадию деполимеризации в интервале температур $300\text{--}380^\circ$, которая налагается на первую и также обусловлена наличием в исходном полимере дефектных групп.

Вторая стадия деполимеризации предшествует последней стадии, развивающейся в области 400° и приводящей к практически полной деполимеризации (остаток составляет 1–2%). Эта стадия наблюдается для всех образцов, независимо от содержания в них дефектных групп и их типа. Однозначная зависимость между содержанием дефектных звеньев со связями Р—ОН и глубиной деполимеризации на первых двух стадиях отсутствует. Вероятно, деполимеризация на этих стадиях определяется не только концентрацией дефектных групп, но также распределением их по макромолекулам. Это осложняет кинетическое исследование первой стадии деполимеризации. Однако данные по скорости деполимеризации ПФФ-5 на начальном ее этапе, полученные изотермически и в динамических условиях нагревания, находятся в хорошем соответствии, и их совместное

Таблица 1

Условия синтеза и характеристики образцов ПФФ

Полимер	Содержание воды в реакционной среде, об. %	Продолжительность, ч	NaOCH ₂ CF ₃ , моль/осново-молль	[η] исходного ПХФ (толуол, 25°), дЛ/г	—PCl ₂ =N—, мол. %	[η] (ацетон, 25°), дЛ/г	
						после синтеза	после гидролиза в ацетоне
ПФФ-1	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	6,0	4,44	0,06	4,55	4,50
ПФФ-2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	6,0	2,73	0,19	3,70	3,63
ПФФ-3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	2,2	3,87	0,63	4,71	2,14
ПФФ-4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	24	6,0	3,40	0,20	0,78 *	0,14 *
ПФФ-5	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	3	6,0	1,1	0,07	1,16 *	0,20 *

* В ТГФ.

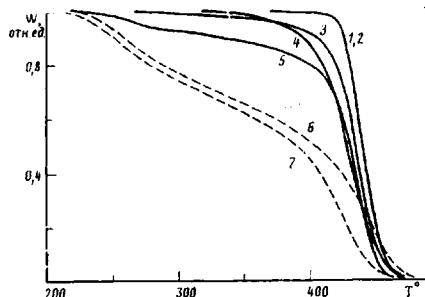


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ТГА различных образцов ПФФ в вакууме: 1 – ПФФ-1; 2 – ПФФ-2; 3 – ПФФ-3; 4 – ПФФ-1, предварительно нагретый до 415° и охлажденный; 5 – ПФФ-4; 6, 7 – ПФФ-5. Скорость нагревания 2,5 (1–5, 7) и 5,0 град/мин (6)

Рис. 2. Кривые потери веса ПФФ-5 (1, 2) и ПФФ-1 (3–6) в изотермических условиях деполимеризации при 205 (1), 218 (2), 375 (3), 388 (4), 401 (5) и 407° (6). Штриховой линией показаны расчетные кривые, построенные при использовании модели с квадратичным обрывом (уравнения (П-10) – (П-15))

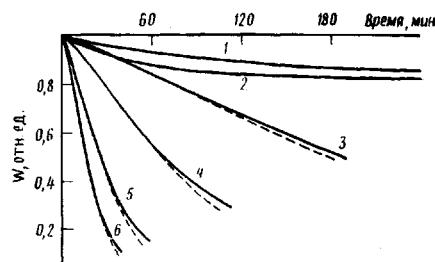
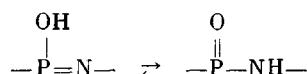


Рис. 2

представление в координатах Аррениуса (рис. 3) позволило определить кажущуюся энергию активации этого процесса (~ 120 кДж/моль при степенях разложения $\leq 0,1$).

Зависимость скорости деполимеризации от степени разложения нелинейна, и ее форма указывает на дробный (<1) формальный порядок реакции по остаточной доле неразложившегося на первой стадии полимера. Наложение первой и второй стадий деполимеризации осложняет определение точного значения порядка реакции. При анализе кинетических параметров первой стадии деполимеризации следует учитывать также, что этот процесс развивается в области температур, где ПФФ начинает переходить из мезаморфного в изотропное состояние, и что поэтому структурный фактор может оказывать определенное влияние на кинетику разложения.

Однозначно сформулировать механизм деполимеризации, обусловленный наличием в макромолекулах групп Р–ОН пока нельзя. Однако исходя из постулированного ионного механизма расщепления связей Р–N при полимеризации галогенциклоfosфазенов [16, 17], можно полагать, что деполимеризация связана прежде всего с наличием в цепи полимерной молекулы оксофосфазановых звеньев $\text{P}(\text{O})\text{NH}-$, распад которых или протонирование в них атома азота побочными продуктами деструкции и группами кислого характера может приводить к образованию ионного центра деполимеризации. Оксифосфазановые группы образуются из оксифосфазановых в результате тautомерного перехода



Наличие звеньев с незамещенными атомами хлора в ПФФ влияет на его термическую устойчивость в значительно меньшей степени, чем звенья с OH-группами. Уменьшение содержания PCl-групп с 0,63 до 0,19 мол. % незначительно смещает кривую ТГА в сторону более высоких температур, а при более низком содержании этих звеньев кривые ТГА практически совпадают (рис. 1). Это позволило заключить, что стадия деполимеризации в области 400° вызвана не наличием в исходном полимере дефектных групп, а обусловлена другими причинами. Для исследования этой стадии использовали образец ПФФ-1, как содержащий наименьшее количество дефектных групп. Было обнаружено, что предварительное нагревание ПФФ приводит к существенному смещению кривой ТГА в область более низких температур при вторичном нагревании (рис. 1). Это косвенно указывает

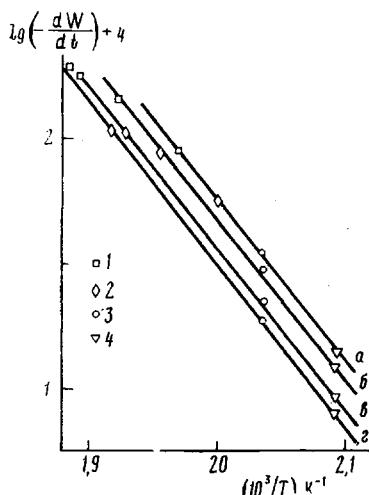


Рис. 3

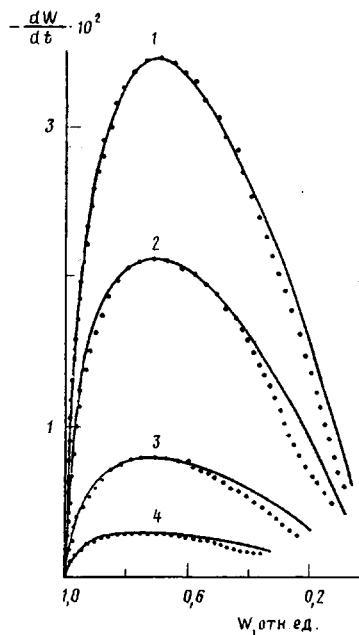


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость логарифма скорости деполимеризации ПФФ-5 при различных режимах нагревания и степенях разложения $C=1-W$: $a=0,02$; $b=0,05$; $c=0,08$; $d=0,09$. Скорость нагревания 5,0 (1) и 2,5 град/мин (2); температуры изотермической деполимеризации 218 (3) и 205° (4)

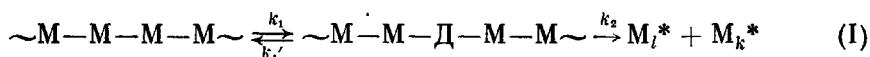
Рис. 4. Дифференциальные кривые потери веса ПФФ-1 в процессе изотермической деполимеризации при 407 (1), 401 (2), 388 (3) и 375° (4). Точки – экспериментальные кривые; сплошные линии – расчетные кривые для модели с линейным обрывом (уравнения (П-1) – (П-9))

на возможность образования в процессе деструкции активных групп, инициирующих деполимеризацию. Наличие точки перегиба на интегральных изотермических кривых потери веса (рис. 2) и соответственно максимума скорости деполимеризации на дифференциальных кривых (рис. 4) также находится в соответствии с этим предположением.

Теория предсказывает экстремальную зависимость скорости деполимеризации с инициированием по концевым группам, которые дополнительно образуются в процессе пиролиза [18]. В радикальном процессе деполимеризации виниловых полимеров количество концевых групп может увеличиваться в результате диспропорционирования при обрыве кинетической цепи и при ее межмолекулярной передаче. Хотя при деполимеризации ПФФ, протекающей скорее всего по ионному механизму, трудно представить себе аналогичный путь образования концевых групп, инициирующих последующую деполимеризацию, авторы работы [4] использовали указанную теорию для анализа изотермической деполимеризации ПФФ.

Нами в основу кинетического анализа была положена иная модель деполимерационного процесса. Эта модель предполагает трансформацию любого нормального повторяющегося звена в дефектное, последующее превращение которого приводит к возникновению активного центра деполимеризации. Схематично процесс можно представить следующим образом.

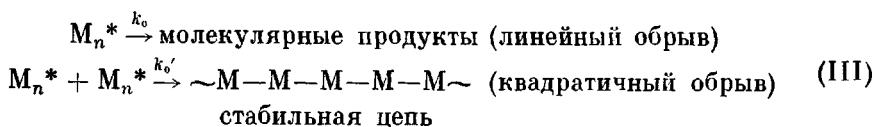
Двуступенчатое инициирование



Деполимеризация



Обрыв



Здесь $(-M-)$ — повторяющееся звено полимера; Δ — дефектное звено; M — молекула мономера (далее под мономером условно подразумевается звено $-(CF_3CH_2O)_2P=N-$ в цикле); M^* — полимерная цепь с активным концевым центром деполимеризации. Подстрочные индексы обозначают степень полимеризации. В работах [6, 7] нами были выведены кинетические уравнения для обоих типов обрыва кинетической цепи при необратимом превращении нормального повторяющегося звена в дефектное ($k_1' = 0$). В приложении приведены способы расчета кинетических параметров для общего случая, когда $k_1' \neq 0$. Оказалось, что как модель с линейным обрывом, так и модель с квадратичным обрывом достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным.

Из рис. 2 и 4 видно, что расчетные и экспериментальные кривые потери веса практически совпадают в области конверсии до 0,6–0,8 (начальную потерю веса до 5%, соответствующую неизотермическому режиму нагревания, не учитывали, и на рис. 2 и 4 $t=0$ соответствует моменту установления изотермического режима). При линейном обрыве кинетическими параметрами, управляющими процессом деполимеризации, являются $a = k_2 - k_1'$ и $b = k_1 n k_2$, где $n/2$ означает длину кинетической цепи деполимеризации, равную в случае обрыва цепи при испарении фрагмента M_1^* половине среднечисленной степени полимеризации полимера \bar{x}_n (уравнения (П-2)–(П-9)). Обратим внимание на то, что в этом случае скорость деполимеризации определяется только значениями констант скорости k_1 , k_1' , k_2 и $n = \bar{x}_n$, но не зависит от k_d . При квадратичном обрыве процессом управляют два обобщенных кинетических параметра: $a = 2k_1 k_2 k_d^2 m / k_0' d$ и $b = k_2 - k_1'$ (здесь m — ММ повторяющегося звена и d — плотность полимера (уравнения (П-11)–(П-15)). Значения указанных вычисленных параметров приведены в табл. 2.

Правильная модель была выбрана на основании данных по изменению ММ полимера в процессе деполимеризации. Очевидно, что при квадратичном обрыве кинетических цепей деполимеризации и их длине (длине «зипа»), значительно меньшей, чем \bar{x}_n , ММ полимера должна в первом приближении линейно уменьшаться с увеличением конверсии. При линейном обрыве она должна быть постоянной, если длина зипа равна \bar{x}_n . Из рис. 5 видно, что $[\eta]$ в начале деполимеризации резко падает, а потом практически остается постоянной до степени деполимеризации $\sim 0,5$. При степенях деполимеризации выше 0,5 наблюдается сшивание полимера, которое может быть одной из причин расхождения экспериментальных и расчетных кривых на рис. 2 и 4. Резкое начальное падение $[\eta]$ и соот-

Таблица 2

Значения кинетических параметров деполимеризации ПФФ

T°	Кинетические параметры			
	модель с линейным обрывом *		модель с квадратичным обрывом **	
	b/a , c^{-1}	a , c^{-1}	a , c^{-3}	b , c^{-1}
375	$6,67 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^{-13}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
388	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$6,46 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-11}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$
401	$4,92 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-10}$	$9,45 \cdot 10^{-4}$
407	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$

* $a = k_2 - k_1'$; $b = nk_1 k_2$.

** $a = \frac{2k_1 k_2 k_d^2}{k_0'} \cdot \frac{m}{d}$; $b = k_2 - k_1'$ (см. приложение).

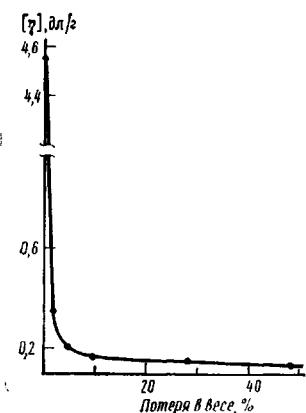


Рис. 5

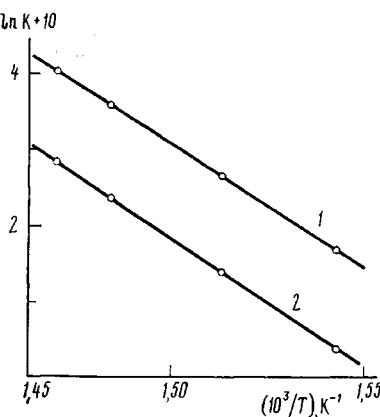


Рис. 6

Рис. 5. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ ПФФ-1 в процессе деполимеризации в вакууме при 400° ($[\eta]$ измерено в ацетоне при 25°)

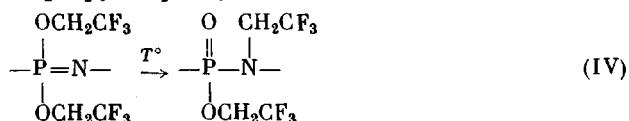
Рис. 6. Температурные зависимости кинетического параметра K (a ; b/a) в координатах Аррениуса: 1 — a , 2 — b/a

ветственно ММ ПФФ-1 следует, по-видимому, отнести к побочным процессам, приводящим к фрагментации цепи, а последующее постоянство $[\eta]$ считать свидетельством того, что длина зипа равна длине полимерных цепей, т. е. что осуществляется линейный обрыв кинетических цепей деполимеризации при испарении концевого звена M_1^* .

Если возникновение дефектных групп в полифосфатных цепях обратимый процесс ($k_1' = 0$ в схеме I), то $b/a = k_1 n$ и $a = k_2$. Тогда определенные в координатах Аррениуса температурные коэффициенты a и b/a должны представлять собой энергию активации возникновения дефектных групп E_1 (при $n = \text{const}$) и энергию активации E_2 превращения дефектной группы в активный центр, ведущий деполимеризацию. Из рис. 6 видно, что в исследованном диапазоне температур зависимости $\ln(b/a)$ и $\ln a$ от $1/T$ линейны. Вычисленные из наклона прямых значения E_1 и E_2 оказались равными 282 и 257 кДж/моль соответственно, а значение произведения предэкспоненты Z_1 (константа скорости k_1) и $n \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$ и значение предэкспоненты Z_2 (константа k_2) $1,5 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$.

Определенная \bar{x}_n пиролизованного полимера в области постоянных значений $[\eta]$ составляла ~ 1400 (в предположении, что $\bar{M}_{sn}/\bar{M}_n \approx 2$), и поэтому $Z_1 \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Причина слишком высоких значений Z_1 и Z_2 требует дополнительного выяснения. В случае обратимой реакции образования дефектного звена ($k_1' > 0$), в координатах Аррениуса следует рассматривать только температурную зависимость $b = k_1 n k_2$, которая позволяет определить сумму $(E_1 + E_2)$, когда $n = \text{const}$. Не исключено, что изображенные на рис. 6 зависимости представляются линейными только в узком исследованном интервале температур. Если анализировать данные табл. 2 на основе модели с обратимой реакцией образования дефектных групп, то приходим к значению суммы $(E_1 + E_2) = 539$ кДж/моль. Приимая во внимание приведенные выше значения E_1 и E_2 для случая $k_1' = 0$, можно утверждать, что $E_1 \geq 282$ кДж/моль и $E_2 \leq 257$ кДж/моль.

Таким образом, согласно формальному кинетическому анализу деполимеризацию ПФФ можно рассматривать как процесс с двустадийным инициированием, включающий образование дефектной группы в макромолекуле и последующее ее превращение в активный центр деполимеризации. В качестве реакции образования дефектной группы в полифосфатной цепи можно предположить перегруппировку



Известно, что подобная реакция легко протекает в органофосфазенных с аллоксизаместителями, не содержащими атомов фтора, в области 160–180° и что такая перегруппировка приводит к последующему разрыву полифосфазенной цепи в полидиметоксифосфазене [19]. Согласно литературным данным, во фтораллоксифосфазенах такая перегруппировка не протекает до 300° [20]. Однако изучение методом ЭСХА пиролизованного при 400° остатка ПФФ показало наличие в нем групп $>\text{P}(\text{O})-$ [21]. Нами была предпринята попытка оценить содержание в пиролизованном ПФФ третичного амидного азота оксофосфазановых звеньев. Для этой цели был использован метод, основанный на взаимодействии амидного азота с иодом с образованием молекулярного комплекса и последующем титрометрическом определении избытка иода тиосульфатом натрия [22].

Было установлено, что пиролизованный при 380° в течение 7 мин полимер реагирует с иодом в противоположность исходному полимеру и что, судя по расходу иода, содержание в нем третичного амидного азота составило $\sim 0,06$ мол. %. Приведенные данные подтверждают предложенную схему образования дефектных оксофосфазановых групп в макромолекулах ПФФ при высоких температурах. Пока окончательно не ясна вторая стадия инициирования – превращение дефектной группы в активный центр деполимеризации.

По аналогии с механизмом полимеризации галогенциклофосфазенов [16] можно полагать, что и эта стадия деполимеризации протекает по ионному механизму с образованием активного центра ионного характера или активного центра с неразделенной ионной парой. В первом случае следует предположить термически активированный распад связи $\text{P}-\text{N}$ в оксофосфазановом звене, который сопровождается образованием двух фрагментов цепи с концевыми ионными центрами деполимеризации. Второй случай подразумевает протонирование азота в оксофосфазановом звене, возможное, в частности, при взаимодействии с HF , который в незначительном количестве также обнаруживают при пиролизе ПФФ [5]. При таком механизме деполимеризации активный центр находится в цепи и вырыв цикла из цепи происходит в результате дальнейшей нуклеофильной атаки атома азота в соответствующем соседнем звене. Отметим, однако, что в соответствии с кинетической моделью и с учетом очень низких концентраций оксофосфазановых звеньев и HF указанный механизм возможен только в случае дегидрофторирования трифторметильных групп в самом оксофосфазеновом звене или в соседнем с ним.

Таким образом, механизм термической деполимеризации ПФФ, по-видимому, состоит в образовании активных центров деполимеризации из дефектных звеньев в полифосфазенной цепи и последующей полной деполимеризации молекулы. Такими дефектными звеньями могут быть оксофосфазановые звенья. Они могут образовываться в процессе синтеза полимера при гидролизе связей $\text{P}-\text{Cl}$ и последующей таутомерной перегруппировке. Такие звенья вызывают термическую деполимеризацию ПФФ уже при температурах выше 200°. Дефектные оксофосфазановые звенья могут также возникать при термическом превращении нормальных фосфазановых групп при температурах порядка 400°. Можно предположить, что рассмотренный механизм деполимеризации является общим для всех аллокси- и арилоксиполифосфазенов, и что температурная область, где происходит деполимеризация, определяется склонностью к миграции органических групп в боковых заместителях к атому азота.

Приложение

Предложенная выше модель деполимеризации может (схема I–III) быть описана в терминах изменения числа дефектных групп D и числа мономерных звеньев M в системе. Обозначим число дефектных групп через A и число мономерных звеньев через N ($N=N_0$ и $A=A_0$ при $t=0$).

1. **Линейный обрыв (стационарный режим).** Следуя работе [6] и учитывая, что в результате обратной реакции по схеме I происходит восстановление нормальных

звеньев из дефектных со скоростью $k_1' A$, запишем

$$\frac{dA}{dt} = k_1 N - (k_2 - k_1') A; \quad \frac{dN}{dt} = -k_2 \frac{2k_{\Delta}}{k_0} A = -k_2 n A \quad (\text{П-1})$$

Здесь $n/2 = k_{\Delta}/k_0$ означает среднюю длину кинетической цепи, выраженную числом деполимеризующихся мономерных звеньев (длиной зипа). Если молекула деполимеризуется полностью, т. е. обрыв кинетической цепи происходит в результате мгновенного испарения концевого фрагмента M_1' , то n равно среднечисленной степени полимеризации \bar{x} , поскольку $k_0 = 2k_{\Delta}/\bar{x}$. Необходимо отметить, что уравнение П-1 и все последующие справедливы в том случае, когда в макромолекулах содержится не более чем по одной дефектной группе. Это возможно, если соблюдается условие

$$k_1 n / k_2 \leq 1 \quad (\text{П-2})$$

Система уравнений П-1 сводится к уравнению

$$\frac{d^2N}{dt^2} + a \frac{dN}{dt} + bN = 0, \quad (\text{П-3})$$

где $a = k_2 - k_1'$ и $b = nk_1 k_2$. Обозначим $\delta = \left[\frac{(k_2 - k_1')^2}{4} - nk_1 k_2 \right]$, $\alpha = -a/2$, $|\delta| = \beta^2$.

Тогда решения уравнения П-3 записывается в следующем виде.

При $\delta < 0$

$$W = \frac{N}{N_0} = \exp(\alpha t) \left[\cos \beta t - \frac{\alpha + v_0}{\beta} \sin \beta t \right] \quad (\text{П-4})$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{N_0} \frac{dN}{dt} = -\exp(\alpha t) \left[\frac{k_1 n k_2}{\beta} \sin \beta t + \frac{v_0}{\beta} (\beta \cos \beta t + \alpha \sin \beta t) \right] \quad (\text{П-5})$$

При $\delta > 0$

$$W = \frac{N}{N_0} = \frac{1}{2\beta} \{ (\beta - \alpha - v_0) \exp[(\alpha + \beta)t] + (\alpha + \beta + v_0) \exp[(\alpha - \beta)t] \}, \quad (\text{П-6})$$

где W – относительный остаточный вес (доля недеполимеризованного полимера); dW/dt – относительная скорость деполимеризации и $v_0 = -\left(\frac{dW}{dt} \right)_{t=0}$ при $t=0$. При $\delta < 0$, что соответствует рассматриваемому в статье случаю, параметры a и b определяются исходя из значений W_m и $\left(\frac{dW}{dt} \right)_m$ в точке максимума скорости деполимеризации при $t=t_m$ с помощью уравнений, полученных из уравнений П-4 и П-5, а также условия

$$\left(\frac{d^2W}{dt^2} \right)_m = 0$$

$$b/a = - \left(\frac{dW}{dt} \right)_m / W_m \quad (\text{П-7})$$

$$\beta \operatorname{ctg} \beta t_m = \left[v_0 / \left(1 - v_0 \frac{a}{b} \right) \right] + \frac{a}{2} \quad (\text{П-8})$$

При $\beta t_m \leq 1$ можно применять приближение (см. подробнее в работе [6])

$$a^2 t_m^2 - 2a \left(2 \frac{b}{a} t_m^2 + 3t_m \right) + 12 = 0 \quad (\text{П-9})$$

2. Квадратичный обрыв (стационарный режим). Следуя работе [7] и учитывая, что в результате обратной реакции по схеме I восстановление нормальных звеньев из дефектных происходит со скоростью $k_1' A$, запишем

$$2k_2 A = k_0' \frac{d}{m} \frac{R^2}{N} \quad (\text{П-10})$$

$$\frac{dA}{dt} = k_1 N - (k_2 - k_1') A$$

$$\frac{dN}{dt} = -k_{\Delta} R,$$

где R – число активных центров M^* , d – плотность полимера, m – ММ повторяющееся звено.

По аналогии с работой [7] систему уравнений (П-10) можно свести к уравнению

$$aN^3 - bNY^2 = 2NY^2 \frac{dy}{dN} - y^3, \quad (\text{П-11})$$

$$\text{где } y = dN/dt; \quad a = \frac{2k_1 k_2 k_{\alpha}^2}{k_0'} \cdot \frac{m}{d}; \quad b = k_2 - k_1'.$$

Дифференциальное уравнение (П-11) решается введением подстановки $u = y/N$

$$\ln W = - 2 \int_{u_0}^u \frac{u^2 du}{u^3 + bu^2 - a} \quad (\text{П-12})$$

$$t = - 2 \int_{u_0}^u \frac{u du}{u^3 + bu^2 - a} \quad (\text{П-13})$$

В точке максимума скорости деполимеризации $\left(\frac{d^2N}{dt^2}\right)_m = 0$ и соответственно

$$a - bu_m^2 + u_m^3 = 0 \quad (\text{П-14})$$

Из уравнений (П-12) – (П-14) следует, что

$$(N/N_m)^{\frac{1}{3}}(u_0^3 + bu_0^2 - a) = 2u_m^3 \exp(bt_m) \quad (\text{П-15})$$

Решение уравнений (П-14) и (П-15) позволяет определить a и b , а затем, решив интегралы в уравнениях (П-12) и (П-13) и задавшись численными значениями dW/dt
 $u = \frac{W}{W_0}$, найти зависимость W от t .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacCallum J. R., Tanner J. // J. Macromol. Sci. Chem. 1970. V. 4. № 2. P. 481.
2. Allcock H. R., Cook W. J. // Makromolecules. 1974. V. 7. № 3. P. 284.
3. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. // Polymer. 1970. V. 11. № 1. P. 42.
4. Peddada S. V., Magill J. H. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1258.
5. Zeldin M., Jo W. H., Pearce E. M. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1163.
6. Папков В. С., Ильина М. Н., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1487.
7. Папков В. С., Ильина М. Н., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1495.
8. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. // Acta Polymérica. 1980. В. 33. № 10. С. 598.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. // Acta Polymérica. 1980. В. 31. № 9. С. 568.
10. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Провоторов Н. П., Петровский П. В. // Изв. АН СССР. 1987. № 10. С. 2292.
11. Виноградова С. В., Тур Д. В., Миносьянц И. И., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. № 5. С. 331.
12. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О., Тарасов А. И., Дубровицкий В. И. // Поликонденсационные процессы-85. София, 1986. С. 152.
13. Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 5. С. 1423.
14. Папков В. С., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
15. Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 2. P. 212.
16. Тур Д. Р., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2247.
17. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович З. К. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 2. С. 266.
18. Boyd R. H. // Thermal Stability of Polymers/Ed. by Conley R. T. N. Y., 1970. P. 47.
19. Chang T. C., Mochel V. D., Adams H. E., Longo T. F. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 158.

20. Fitzsimmons B. W., Hewlett C., Shaw R. A. // J. Chem. Soc. 1964. P. 4459.
21. Hiraoka H., Lee W., Welsh L. W., Allen R. W. // Macromolecules. 1970. V. 12. № 4.
P. 753.
22. Зеленина Е. Н. А. с. 787981 СССР // Б. И. 1980. № 46. С. 211.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
10.05.88

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

V. S. Papkov, M. N. Il'ina, D. R. Tur, G. L. Slonimskii

Thermal Degradation
of Poly-*bis*-Trifluoroethoxyphosphazene

S u m m a r y

Thermal degradation of poly-*bis*-trifluoroethoxyphosphazene has been studied by dynamic and isothermal TGA methods. Kinetics of this process corresponds to the model of depolymerization with two-stage initiation, when the normal phosphazene units first transform into the defect ones and subsequent transformation of the defect units results in appearance of active centres of depolymerization. Such defect units initiating depolymerization are proposed to be the $\text{--P}(\text{O})\text{--NH--}$ and $\text{--P}(\text{O})\text{--N}(\text{CH}_2\text{CF}_3)\text{--}$ oxophosphazane units.