

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 119–124

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЛИГОМЕРА бис-(азидометил)оксетана¹

© 2007 г. В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, А. В. Шастин, Т. С. Ларикова,
Э. Р. Бадамшина, В. П. Лодыгина, О. М. Ольхова, М. А. Заверкина

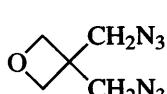
Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 31.03.2006 г.

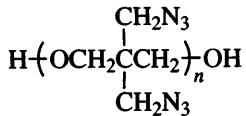
Принята в печать 15.06.2006 г.

Методами термогравиметрии, волюметрии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии изучены кинетика, продукты и механизм термической деструкции олигомера бис-(азидометил)оксетана в различных средах (вакуум, аргон, воздух) при 150–210°C. Кинетические параметры деструкции практически не зависят от среды, в которой деструктирует полимер. Процесс подчиняется кинетическому закону первого порядка и описывается уравнением Аррениуса $k = 10^{14.1 \pm 1.1} \exp[-161400 \pm 4600]/RT]$ с⁻¹. Масс-спектрометрический анализ показал, что азот является доминирующим газообразным продуктом реакции. Сопоставление ИК-спектров исходного олигомера и конечного твердого продукта его термолиза свидетельствует о разрушении азидных групп при сохранении основных полимерных гетероцепей. Близость кинетических и активационных параметров изученной реакции к тем, что получены для алифатических азидов, а также данные по составу образующихся газов и структуре твердого продукта термолиза позволяют предположить, что механизм термической деструкции олигомера включает отщепление молекулы азота в лимитирующую стадию процесса и последующую сшивку макроцепей.

Олигомер бис-(азидометил)оксетана (БАМО) является высокоэнергетическим соединением и рассматривается как перспективный компонент ракетных топлив и пиротехнических составов [1]:



БАМО



Олигомер БАМО

Олигомер БАМО имеет более высокую положительную теплоту образования ($\Delta H_f^{293} =$

= +957 кДж/моль), чем полиглицидилазид. При сополимеризации БАМО с 40–50 мол. % ТГФ значение ΔH_f сохраняет положительное значение, а образующиеся сополимеры эффективны в качестве связующих в твердотопливных составах [2]. В научном плане олигомер БАМО – интересная модель для исследования термического разложения органических азидов с полимерной спецификой. Публикации по термическому разложению олигомеров, полимеров и сополимеров БАМО [3–5] и их композиций с октогеном [6] свидетельствуют о первичном распаде азидных групп, сохранении основной полимерной цепочки при проведении деструкции в относительно мягких температурных условиях. Следует отметить, что опубликованные работы по распаду олигомеров и сополимеров БАМО носят в основном качественный характер. По литературным ссылкам,

¹ Работа выполнена при поддержке Совета Президента (Федеральная Программа государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации грант НШ 00-15-97451).

E-mail: vnedelko@icp.ac.ru (Неделько Вадим Викторович).

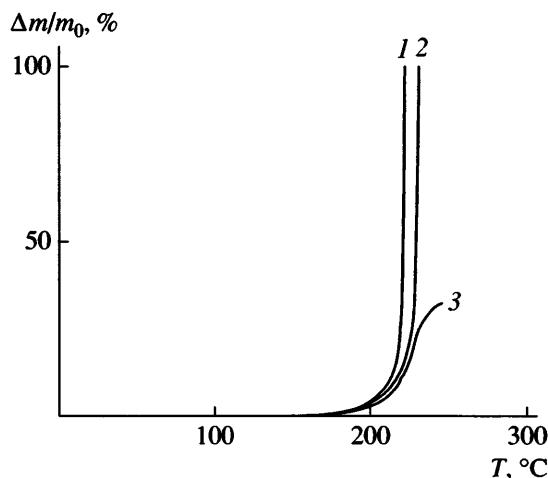


Рис. 1. Кинетика термического разложения олигомера БАМО на воздухе (1), в вакууме (2) и в аргоне (3). Навеска образца 10.0 мг. Скорость нагревания 4 град/мин. $\Delta m/m_0$ – относительная потеря массы.

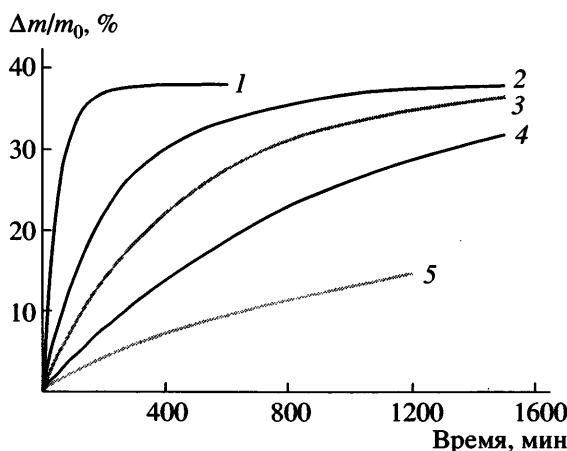


Рис. 2. Кинетика термического разложения олигомера БАМО в аргоне при 200 (1), 184 (2), 177 (3), 170 (4) и 162°C (5). Навеска образца 10.0–10.2 мг.

приведенным выше, можно судить о том, что большая часть таких публикаций содержится в научной периодике, отражающей исследования в области горения и взрыва, и зачастую не попадает в поле зрения исследователей высокомолекулярных соединений.

Олигомер БАМО получали катионной полимеризацией в растворе ДХ в присутствии этиленгликоля. В качестве катализатора использовали эфират трехфтористого бора. Синтез проводили с непрерывным вводом мономера в полимеризационную систему. При этом скорость подачи мономера подбирали таким образом, чтобы его концентрация в системе не превышала концентрацию катализатора [7]. Результатирующий линейный олигомер имеет следующие характеристики: $M_n = 2025$, $M_w = 2830$, $M_w/M_n = 1.4$, $\text{OH} = 1.25$ мас. %, $T_{\text{пл}} = 50$ – 55°C . Элементный состав полученного олигомера: найдено, %: C 40.70, N 47.02, H 5.60, O 6.68; вычислено, %: C 35.78, N 48.87, H 4.88, O 10.47. Кинетические измерения осуществляли термогравиметрически с применением автоматических электронных термовесов АТВ-14М, сконструированных и изготовленных в Институте проблем химической физики РАН [8]. Конструкция термовесов позволяла изучать кинетику деструкции в условиях динамического вакуума (постоянная откачка продуктов распада из зоны реакции), на воздухе и в инертной среде (аргон, криптон, 1 атм). Эксперименты проводили как в изотермических условиях, так и в режиме программиро-

ванного нагревания исследуемого образца. Для вольюметрических измерений применяли манометр Бурдона. Остаточное давление в манометре перед проведением термической деструкции не превышало 0.1 мм рт. ст. Константы скорости и активационные параметры деструкции рассчитывали компьютерным способом. Газообразные продукты разложения олигомера БАМО идентифицировали масс-спектрометрически (масс-спектрометр МИ-1201-В, ускоряющее напряжение 5000 В, энергия электронов 70 эВ, 25°C). ИК-спектры исходного олигомера БАМО и конденсированных продуктов его термической деструкции регистрировали на спектрофотометре “Specord M-82” (олигомер БАМО в виде пленки из раствора в хлористом метилене; конденсированные продукты термолиза – в таблетке с KBr).

На рис. 1 приведены кинетические кривые термической деструкции олигомера БАМО в условиях линейного нагревания образцов со скоростью 4 град/мин. При нагревании на воздухе заметные потери массы наблюдаются при $T > 50^\circ\text{C}$. Процесс ускоряется при $T > 200^\circ\text{C}$ и заканчивается воспламенением образца олигомера при 220°C . К моменту воспламенения потеря массы олигомера БАМО близка к 30 мас. %. В условиях динамического вакуума кинетика деструкции практически та же, лишь температура воспламенения образца немного выше (228°C), а само воспламенение происходит при 34%-ной потере массы. В среде сухого чистого аргона воспламенения олиго-

мера БАМО не происходит, и при $T > 235^{\circ}\text{C}$ отмечается замедление процесса выхода летучих продуктов деструкции из образца. В быстрой стадии реакции образец теряет ~37% массы, что лишь незначительно выше той потери массы, которую можно было ожидать при отщеплении молекулы азота от каждой из азидных групп олигомера БАМО (33 мас. %).

Кинетические кривые термической деструкции олигомера БАМО в изотермических условиях в среде аргона при 160–200°C представлены на рис. 2. Процесс протекает по кинетическому закону первого порядка, что подтверждается спрямлением кинетических кривых в координатах $\ln(m_{\infty} - m) - t$, где m_{∞} – полная потеря массы по завершении процесса, m – потеря массы образцом олигомера при времени реакции t . Константы скорости термической деструкции олигомера БАМО в среде аргона приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	200	184	177	170	162
$k \times 10^6, \text{с}^{-1}$	188 ± 12	43 ± 3	20 ± 1	12 ± 1	5.1 ± 0.4

Реакция подчиняется уравнению Аррениуса $k = k_0 \exp[-(E_a/RT)]$, где $k_0 = 10^{14.1 \pm 1.1}$, $E_a = 161400 \pm 4600 \text{ Дж/моль}$, $R = 8.314 \text{ Дж/моль К}$. Высокое значение коэффициента регрессии r свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных результатов. Величины энергии активации термодеструкции олигомера БАМО (161400 Дж/моль или 38600 кал/моль) и предэкспоненциального множителя ($10^{14.1} \text{ с}^{-1}$) характерны для термического распада алифатических азидов [9, 10].

Специальными опытами подтверждено отсутствие влияния природы среды, в которой осуществляли термическую деструкцию олигомера БАМО, на кинетику процесса. Константы скорости первого порядка при 200°C реакции на воздухе, в аргоне и в условиях динамического вакуума, приведенные ниже, а также глубины деструкции (отношение потери массы образца олигомера по завершению процесса к его начальной массе) мало изменяются при переходе от одной среды к другой.

Среда	Аргон	Воздух	Вакуум
$k \times 10^4, \text{с}^{-1}$	1.88 ± 0.12	1.93 ± 0.15	2.05 ± 0.22

Независимость кинетики термодеструкции олигомера БАМО от характера среды, в которой

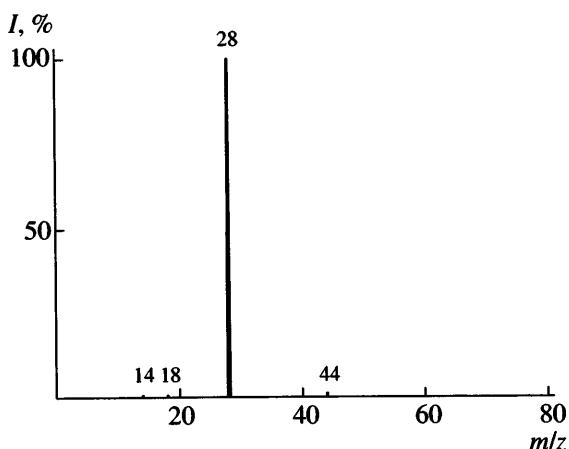


Рис. 3. Масс-спектр летучих в нормальных условиях продуктов термического разложения олигомера БАМО.

происходит термолиз олигомера, указывает на отсутствие вклада термоокисления в изученный процесс.

Волюметрически показано, что при полном разложении 1 моля олигомера БАМО (в расчете на мономер) при 160–200°C образуется 2.24 моля азота. Этот результат хорошо согласуется с данными элементного анализа: содержание азота в конденсированном остатке составило 19.46%, тогда как при отщеплении двух молекул азота (в расчете на мономер) его содержание должно быть равно 22.83%. Анализ масс-спектра продуктов реакции, летучих при 25°C (рис. 3), свидетельствует о том, что азот – доминирующий газообразный продукт. В масс-спектре обнаруживаются пики с $m/z = 44$ (CO_2) и 18 (H_2O) с относительной интенсивностью 1.1 и 0.6% (100%-ной интенсивностью обладает пик с $m/z = 28$, отнесенный к молекулярному иону азота). Поскольку CO_2 и H_2O обнаружены лишь в следовых количествах, можно утверждать, что термическая деструкция олигомера БАМО не осложняется разрушением основной полимерной цепи.

Конденсированный остаток, образующийся в результате термического разложения олигомера БАМО, представляет собой не растворимый в различных растворителях порошкообразный продукт с высокой гидрофильностью. При многочасовом нагревании конденсированного остатка реакции в ДМАА не наблюдалось даже набухания, что свидетельствует о его густо сплошной структуре. Предварительно высушенный продукт реакции погло-

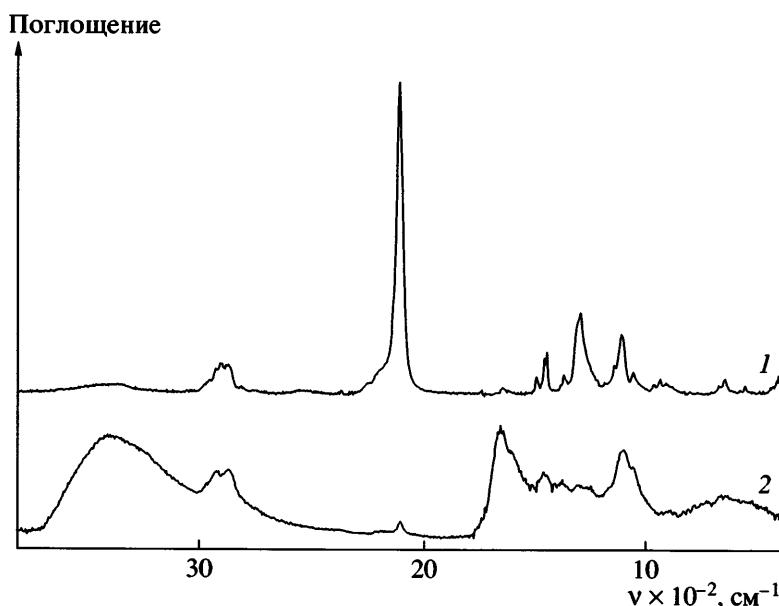


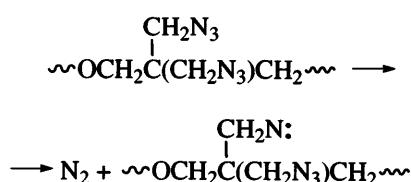
Рис. 4. ИК-спектр исходного олигомера БАМО (1) и конденсированного остатка его термического разложения в аргоне при 180°C (2).

щает из воздуха до 25 мас. % воды при 16°C за 10 ч при относительной влажности окружающей среды 90%. ИК-спектры конденсированных продуктов термического разложения олигомера БАМО на воздухе, в аргоне и в вакууме практически совпадают, что дополнительно подтверждает отсутствие процессов термоокисления в ходе термической деструкции.

Сравнение ИК-спектров исходного олигомера БАМО и конденсированного остатка его термического разложения в аргоне при 180°C (рис. 4) свидетельствует об исчезновении полос, связанных с азидной группой ($\nu_a = 2109 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s = 1288 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах конденсированных продуктов термолиза появляется полоса при 1632 см⁻¹, которую можно отнести к валентному колебанию связей N=N или C=N. Простая эфирная связь, присутствующая в олигомере БАМО ($\nu = 1104 \text{ см}^{-1}$), сохраняется, а соответствующая ей полоса претерпевает лишь небольшой низкочастотный сдвиг ($\nu = 1092 \text{ см}^{-1}$). То же относится и к метиленовым группам. В ИК-спектрах конденсированных продуктов присутствуют также интенсивные широкие полосы с $\nu = 3408$ и 1640 см^{-1} , указывающие на большое содержание адсорбированной воды. ИК-спектры свидетельствуют о наличии в конденсированном остатке следовых количеств гид-

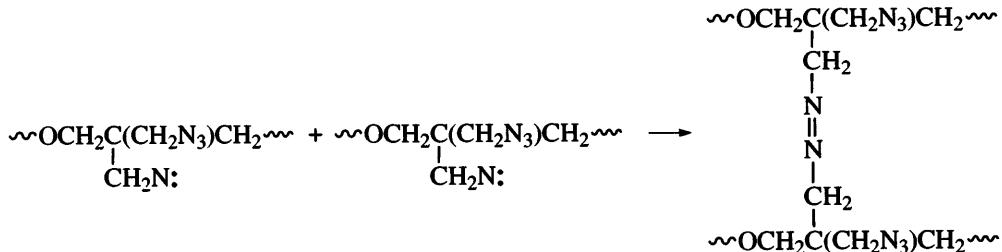
роксильных групп. Этот факт был подтвержден также образованием уретана при взаимодействии остатка с изоцианатом, что нашло отражение в ИК-спектре: появилась небольшая полоса поглощения, характерная для карбонила уретановой группы. Упомянутая выше гидрофильность конденсированного остатка термодеструкции олигомера БАМО указывает на его высокую пористость, которая, вероятно, возникает в результате образования в ходе реакции азота и выхода его из массы образца в газовую фазу.

Близость кинетических и активационных параметров термической деструкции олигомера БАМО к тем, что получены при исследовании термического разложения алифатических азидов, наряду с данными по составу газообразных продуктов и структуре твердого остатка позволяют предположить, что в лимитирующей стадии деструкции олигомера БАМО происходит распад азидной группы с отщеплением молекулы азота:

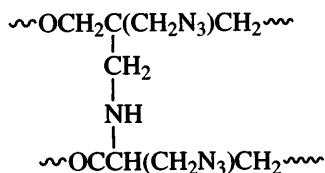


Образующийся нитрен может принять участие в трех конкурирующих реакциях. Объединение нит-

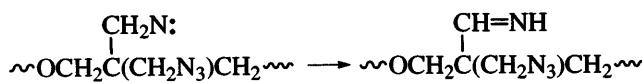
ренов, принадлежащих разным макроцепям, ответственно за структурирование олигомера БАМО:



Частичное термическое разрушение мостиковых азогрупп с выделением азота объясняет образование более двух молекул азота (2.24) на один структурный элемент олигомера БАМО. Наличие сшивающего мостика с азогруппой не противоречит данным ИК-спектроскопии. Не исключено внедрение нитрена по связи С–Н, что также приводит к сшивке макроцепей:



Характер ИК-спектра твердого остатка термолиза не противоречит образованию предлагаемой структуры. Аналогичную реакцию полимерного нитрена авторы наблюдали при изучении термической деструкции полимеров 1-алкил-5-винилтетразолов [11]. Присутствие в ИК-спектре твердого продукта термической деструкции олигомера БАМО полос поглощения группы $-\text{CH}=\text{NH}$ может быть следствием трансформации нитрена в иминогруппу:



Таким образом, при термическом разложении олигомера БАМО в газовую фазу переходит почти исключительно чистый азот. Небольшие примеси воды и CO_2 , по-видимому, обусловлены вторичными процессами с участием конденсированных продуктов разложения. Наблюдаемая кинетика описывает первую стадию реакции – мономолекулярный распад азидной группы с образованием азота. Газовая фаза продуктов

содержит как этот азот, так и азот, образующийся при дальнейшем термическом разложении конденсированных продуктов реакции, возможно, по азогруппе. Вследствие выделения азота из массы образца в газовую фазу конденсированная фаза продукта обладает высокой пористостью и гидрофильностью. Процессы в конденсированной фазе в основном связаны со структурированием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyazaki T., Kubota N. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. V. 17. P. 5.
2. Manser G. E., Fletcher R.W., Knight M.R. High Energy Binders. Final Report. // Naval Research Contract № N00014-82-C0800. 1985.
3. Farber M., Harris S.P., Srivastava R.D. // Combust. Flame. 1984. V. 55. № 2. P. 203.
4. Oyumi Y., Brill T.B. // Combust. Flame. 1989. V. 65. № 2. P. 127.
5. Oyumi Y. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. V. 17. № 5. P. 226.
6. Oyumi Y., Inokami K., Yamazaki K., Matsumoto K. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1993. V. 18. № 2. P. 62.
7. Кузяев А.И., Ольхова О.М., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 739.
8. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р. // Измер. техника. 1981. № 4. С. 23.
9. Geiseler G., Konig W. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1964. V. 227. P. 81.
10. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Бука Э.С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 479.
11. Неделько В.В., Рощупкин В.П., Асатрян Г.Г., Асатрян Г.В., Афанасьев Н.А., Королев Г.В., Ларикова Т.С., Фрончек Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2088.

Thermal Degradation of Bis(azidomethyl)oxethane Oligomer

V. V. Nedel'ko, B. L. Korsunskii, A. V. Shastin, T. S. Larikova,
E. R. Badamshina, V. P. Lodygina, O. M. Ol'khova, and M. A. Zaverkina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: vnedelko@icp.ac.ru*

Abstract—The kinetics, composition of products, and mechanism of thermal degradation of the bis(azidomethyl)oxethane oligomer in different media (vacuum, argon, air) in the temperature range 150 to 210°C has been studied by thermogravimetry, volumetry, IR spectroscopy, and mass spectrometry. It has been shown that the kinetic parameters of degradation are practically independent of the medium wherein the degradation proceeds. The process obeys the first-order kinetics and may be described by the Arrhenius equation $k = 10^{14.1 \pm 1.1} \exp[-161400 \pm 4600/RT] \text{ s}^{-1}$. Mass spectrometric analysis provides evidence that nitrogen prevails in gaseous reaction products. A comparison of the IR spectra of the initial oligomer and the solid residue of its thermolysis testifies that azide groups are destroyed while the backbones of polymer heterochains remain intact. The closeness of kinetic and activation parameters for the reaction under study to those available for aliphatic azides and the data on the composition of gases being formed and the structure of the solid residue of thermolysis allow one to suggest that the mechanism of oligomer thermal degradation involves elimination of a nitrogen molecule in the rate-determining stage of the process and subsequent crosslinking of macrochains.