

УДК 541.64+536.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. БЕРЛИН, А. А. ИВАНОВ, И. И. МИРОТВОРЦЕВ, М. А. СУХАНОВ

**О СПЕЦИФИКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ДИФЕНИЛАМИНА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 13 XII 1973)

Ранее нами сообщалось о синтезе и строении продуктов окислительной дегидрополиконденсации дифениламина ⁽¹⁾, представляющих собой полисопряженные системы. Эти полимеры (ПДА) обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью и в процессе деструкции превращаются в пространственно-сетчатые структуры.

Формирование трехмерной структуры при деструкции полимеров обычно сопровождается значительными контрактациями, которые обусловливают возникновение механических напряжений в сетке, а следовательно, — механохимическую активацию деструкции наименее прочных связей. В ароматических полисопряженных системах это прежде всего связи между ароматическими фрагментами. Образующиеся активные радикалы (например, фенильные) «заморожены» в жестком каркасе и способны взаимодействовать с кислородом с большими экзотермическими эффектами, что может привести к развитию цепного процесса деструкции, а при определенных условиях — даже к тепловому воспламенению ^(2, 3). Поэтому кинетические закономерности термоокислительной деструкции жесткоцепных полимеров сетчатой структуры должны, очевидно, в значительной степени определяться механохимической активацией разрыва связей и, следовательно, напряженностью сетки. Предпринимавшиеся в литературе попытки математического описания кинетики термоокислительной деструкции полимеров сетчатой структуры ⁽⁴⁻⁵⁾ не привели к созданию общепринятой схемы деструкции. Кинетические исследования носят преимущественно частный характер, что до некоторой степени можно объяснить различиями как в строении полимеров, так в формальной кинетике процесса.

В данной работе изучена кинетика деструкции термостойких полисопряженных систем (на примере ПДА) при высоких температурах, причем основное уравнение выведено на базе представлений о радикальной природе процесса и о значительном влиянии напряженности структуры на кинетику деструкции. Кинетику весовых потерь ПДА изучали в изотермических условиях при 400—490° С.

Типичные кинетические кривые деструкции образцов ПДА весом 40 мг приведены на рис. 1. На начальных участках кривых наблюдаются существенные весовые потери, связанные с летучестью низкомолекулярных фракций и образующихся при деструкции осколков линейных молекул полимера. Поэтому с уменьшением молекулярного веса ПДА от 2000 до 800 начальные потери веса возрастают.

На нестационарном участке в первые минуты деструкции ПДА остается полностью растворимым в полярных растворителях, причем его молекулярный вес возрастает до 6000—8000. Это связано как с возгонкой низкомолекулярных продуктов, так и с актами конденсации и спивания. В дальнейшем растворимость полимера быстро уменьшается. По мере того, как полимер теряет растворимость, скорость термической деструкции замедляется. На воздухе кинетика деструкции имеет более сложный характер:

после образования трехмерной структуры и полной потери растворимости процесс развивается ускоренно. В отличие от цепных реакций термоокисления углеводородов, развивающихся автокатализически вследствие вырожденных разветвлений на гидроперекисях, в данном случае увеличение скорости связано с экзотермичностью реакций, идущих с участием кислорода, и с механохимической активацией деструкции напряженных связей.

В жесткой пространственно-сетчатой структуре любой акт рекомбинации увеличивает напряженность сетки вследствие деформации валентных углов соседних связей, а напряженные связи в первую очередь будут под-

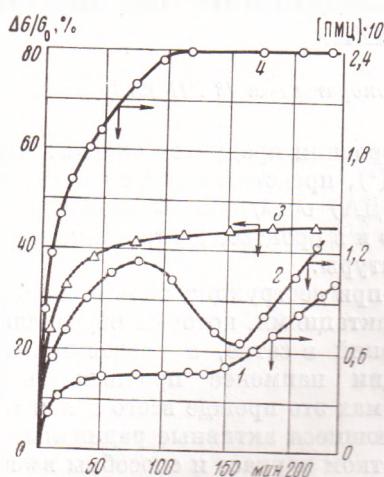


Рис. 1

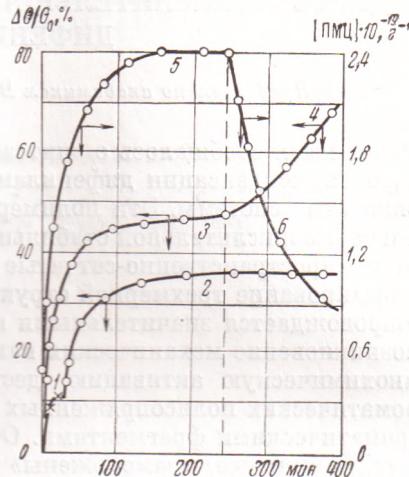


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые потери веса (1, 3) и изменение концентрации п.м.ц. (2, 4) в ходе деструкции ПДА (M_n 2000). 1, 2 – на воздухе при 435°; 3, 4 – в аргоне при 470° С

Рис. 2. Влияние предварительной термообработки в аргоне при 470° (3) и на воздухе при 435° С (1) на деструкцию ПДА (M_n 2000) в аргоне при 490° (2) и на воздухе при 435° С (4) и изменение концентрации п.м.ц. (5, 6) в ходе деструкции в аргоне при 470° (5) и на воздухе при 435° С (6)

вергаться деструкции. В жестких сетках такой механизм образования активных радикалов должен становиться доминирующим.

Основными газообразными продуктами деструкции ПДА на воздухе являются NO_2 и CO_2 . По-видимому, процесс образования NO_2 начинается путем присоединения молекулы кислорода по двойной связи в хинониминной структуре с появлением циклической перекиси, распадающейся с выделением NO .

Увеличение концентрации парамагнитных центров (п.м.ц.) в начале процесса (рис. 1) связано с дополнительной конденсацией ПДА и с образованием стабильных радикалов при разрыве слабых связей. В отсутствие кислорода полимер приобретает в ходе деструкции термодинамически выгодную структуру с развитой системой сопряжения. Характер кинетических кривых изменения концентрации п.м.ц. в аргоне аналогичен характеру соответствующих кривых весовых потерь. На воздухе п.м.ц. сначала ингибируют реакцию деструкции и при этом расходуются, а затем, когда концентрация п.м.ц. становится недостаточной для торможения, реакция ускоряется. Одновременно возрастает концентрация п.м.ц., отличающихся от исходных и представляющих собой, вероятно, «застрявшие радикалы», образовавшиеся при разрыве цепи сопряжения в основной цепи полимера сетчатой структуры. На это указывает уширение сигнала э.п.р. образцов ПДА и появление в нем тонкой структуры.

Предварительная обработка ПДА на воздухе при 435° повышает его термостабильность при 490° в аргоне (рис. 2), вследствие «выгорания» под кислородом наиболее напряженных участков и уменьшения скорости образования активных радикалов. Если же образец, подвергнутый термообработке в аргоне, поместить в кислород, то скорость распада автокатализически возрастает, а концентрация п.м.ц. быстро уменьшается.

Скорость радикального процесса термоокислительной деструкции ПДА можно представить как $w = k[R^\cdot]$, где k — константа скорости распада радикала R^\cdot с образованием низкомолекулярного летучего продукта.

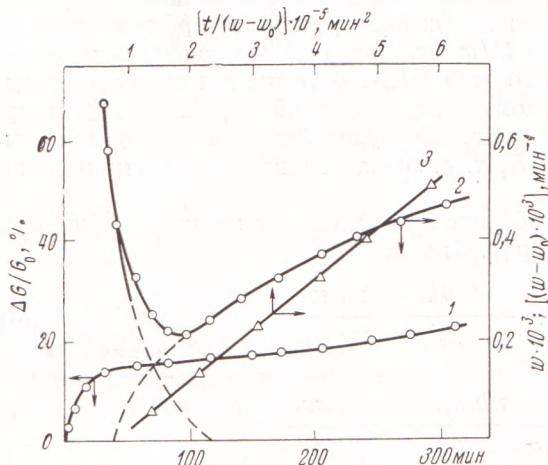


Рис. 3

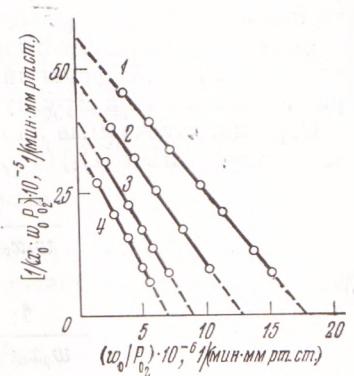


Рис. 4

Рис. 3. Типичные кинетические кривые потери веса (1), скорости деструкции (2) ПДА (M_n 2000) на воздухе при 400° С и трансформация скоростной кривой (3)

Рис. 4. Зависимость $1/x_0 P_{O_2} w_0$ от w_0/P_{O_2} . 1 — 435° , 2 — 425° , 3 — 412° , 4 — 400° С

Если радикалы образуются при разрыве наиболее напряженных, слабых связей в присутствии кислорода, препятствующего проявлению клеточного эффекта, а гибнут в результате рекомбинации, то

$$d[R^\cdot]/dt = k_1[D][O_2] - k_0[R^\cdot]^2, \quad (1)$$

где $[D]$ — концентрация напряженных связей и дефектов структуры.

Образование напряженных связей происходит в результате рекомбинации радикалов, а необратимый разрыв, по-видимому, при взаимодействии этих связей с радикалами или при термическом распаде в присутствии кислорода. Тогда уравнение квазистационарности для концентрации напряженных связей запишется следующим образом:

$$d[D]/dt = n k_0 [R^\cdot]^2 - k_2 [D][R^\cdot] - k_1 [D][O_2], \quad (2)$$

где n — количество напряженных связей, образующихся в результате одного акта рекомбинации.

При $k_2[R^\cdot] \gg k_1[O_2]$ имеем $[D] = n k_0 [R^\cdot]/k_2$. Подставив это выражение в уравнение (1) и выразив $[R^\cdot]$ через w/k , получим после интегрирования

$$\ln \frac{w}{1-Aw} + \ln \frac{1-Aw_0}{w_0} = \frac{n k_0 k_1 [O_2]}{k_2} t, \quad (3)$$

где $A = k_2/k_1 k [O_2]$, w_0 — скорость деструкции линейных и разветвленных макромолекул на стадии формирования пространственно-сетчатой структуры. После экстраполяции значения w_0 к $w_0=0$, т. е. к моменту начала ускоренной деструкции ПДА, получаются значения скорости деструкции

сетки за вычетом скорости деструкции линейных участков макромолекул ($w-w_0$). Значение w_0 при $w-w_0=0$ соответствует скорости процессов в начальный момент деструкции сетки.

Для графической интерпретации выражение $\ln(w/(1-Aw))$ разложим в ряд Тейлора и используем три первых члена ряда. После преобразований уравнение (3) запишется как

$$w-w_0 = \frac{2nk_0k_1[\text{O}_2](1-Aw_0)^2w_0^2}{k_2(2Aw_0-1)} \frac{t}{w-w_0} - \frac{2w_0(1-Aw_0)}{2Aw_0-1}. \quad (4)$$

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные хорошо согласуются с предложенной схемой процесса. Температурный коэффициент угла наклона в координатах $w-w_0$ от $t/(w-w_0)$ равен 130 ккал/моль и не зависит от исходного молекулярного веса ПДА. В то же время скорость деструкции симбатна молекулярному весу фракций ПДА, по-видимому, вследствие большей жесткости сетки, образующейся при деструкции высокомолекулярной фракции ПДА, т. е. из-за большей концентрации напряженных связей в структуре.

Отрезки, отсекаемые на оси абсцисс в координатах $w-w_0$ от $t/(w-w_0)$, равны $x_0=k_2/(nk_0k_1[\text{O}_2](1-Aw_0)w_0)$. Отсюда

$$\frac{1}{w_0x_0[\text{O}_2]} = \frac{nk_0k_1}{k_2} - \frac{nk_0w_0}{k[\text{O}_2]} \quad (5)$$

или

$$\frac{1}{w_0x_0P_{\text{O}_2}} = \frac{nk_0k_1K_{\Gamma}}{k_2} - \frac{nk_0w_0}{k[\text{O}_2]} \quad (5')$$

где K_{Γ} — константа Генри.

Экспериментальные данные, полученные при различных давлениях кислорода, спроямляются в координатах $1/w_0x_0P_{\text{O}_2}$ от w_0/P_{O_2} (рис. 4). Из отрезков, отсекаемых на осях координат прямыми, полученными при $400-435^{\circ}$, определили температурные коэффициенты параметров $k_0k_1K_{\Gamma}/k_2$ и k_0/k .

Величина $E_{\text{зф}}=E_0+E_1+E_{\Gamma}-E_2$ равна 11,5 ккал/моль, а величина $E_{\text{зф}}'=-E-E_0$ равна 18 ккал/моль. Наибольший вклад в эту величину, очевидно, вносит энергия активации разрыва механически активированных связей. Остальные реакции протекают с участием активных радикалов и, естественно, с меньшей энергией активации. Не исключено, что при термоокислении жесткой сетчатой структуры, в том числе и сформировавшейся в ПДА, важную роль играет недавно открытый эффект «люминесцентной активации», т. е. фотохимическое инициирование процесса за счет люминесцентного свечения ⁽⁶⁾, обычно сопутствующего термоокислению ⁽⁷⁾.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин, А. А. Иванов и др., Высокомол. соед., т. Б8, 563 (1970). ² А. А. Берлин, Сборн. тр. IV Симпозиума «Полимеры-73» Варна, 1973, стр. 31. ³ А. А. Berlin, Plaste und Kautschuk, in press. ⁴ А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., т. А10, 2157 (1968). ⁵ G. Heron, Conference of High Temper. Resistance and Thermal Degradation of Polymer, London, 1961, p. 475, Monograph 13. ⁶ А. А. Берлин, Р. Ш. Френкель, ДАН, т. 214, № 4 (1974). ⁷ В. Я. Шляпинтох, А. Н. Карпухин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», 1966.