

З.К. Зинович, И.В. Каменский

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФУРФУРОЛЬНО-КАРБАМИДНОГО ПОЛИМЕРА

Как показано в работе [1], деструктивные процессы проявляются избирательно, и в первую очередь им подвержены наименее прочные связи, т.е. устойчивость полимеров к воздействию высоких температур определяется их химическим составом и строением.

О степени разрушения отвержденного фурфурольно-карбамидного олигомера (ФК-2) судили по потере веса и газовыделению которые наблюдались в процессе нагревания его в вакууме при высокой температуре. Как видно из рис. 1, термическая деструкция данного полимера при 240° незначительна. Заметное же разрушение его наблюдается при температурах 260°C и выше. Характер кинетических кривых показывает, что уже нагревание при 240°C в течение 170–180 мин обуславливает прекращение процесса деструкции вследствие более глубокого структурирования полимера.

При дальнейшем же повышении температуры скорость реакции термического распада имеет максимальное значение, уже в самом начале процесса распад практически прекращается через 10 мин. Однако выделение газообразных продуктов деструкции продолжается (рис. 2) в течение большего промежутка времени, несмотря на то что происходит структурирование полимера.

Потеря веса, %

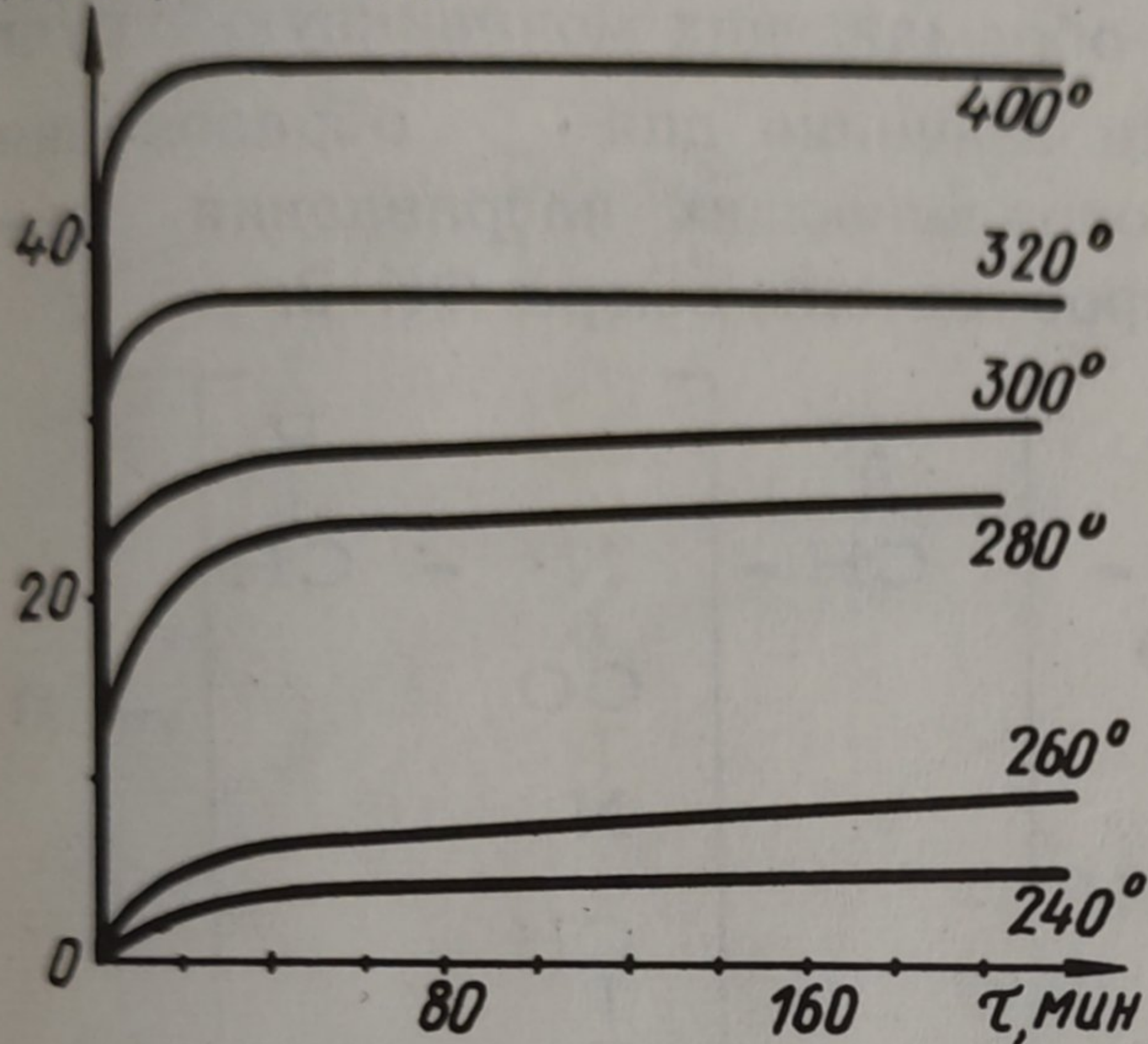


Рис. 1. Кинетические кривые потери веса полимером ФК-2 при его термическом распаде (в вакууме).

ΔР мм рт.ст.

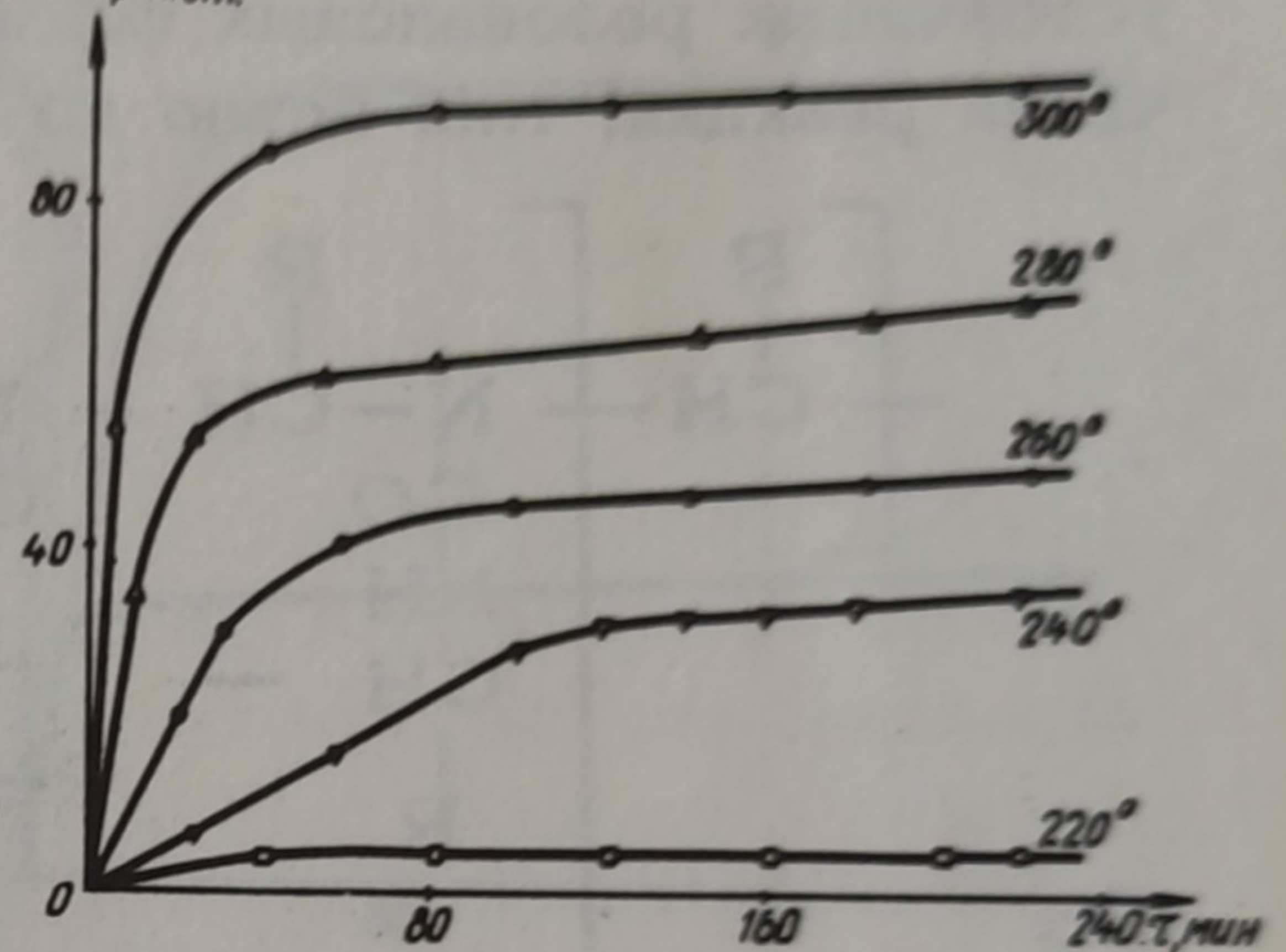
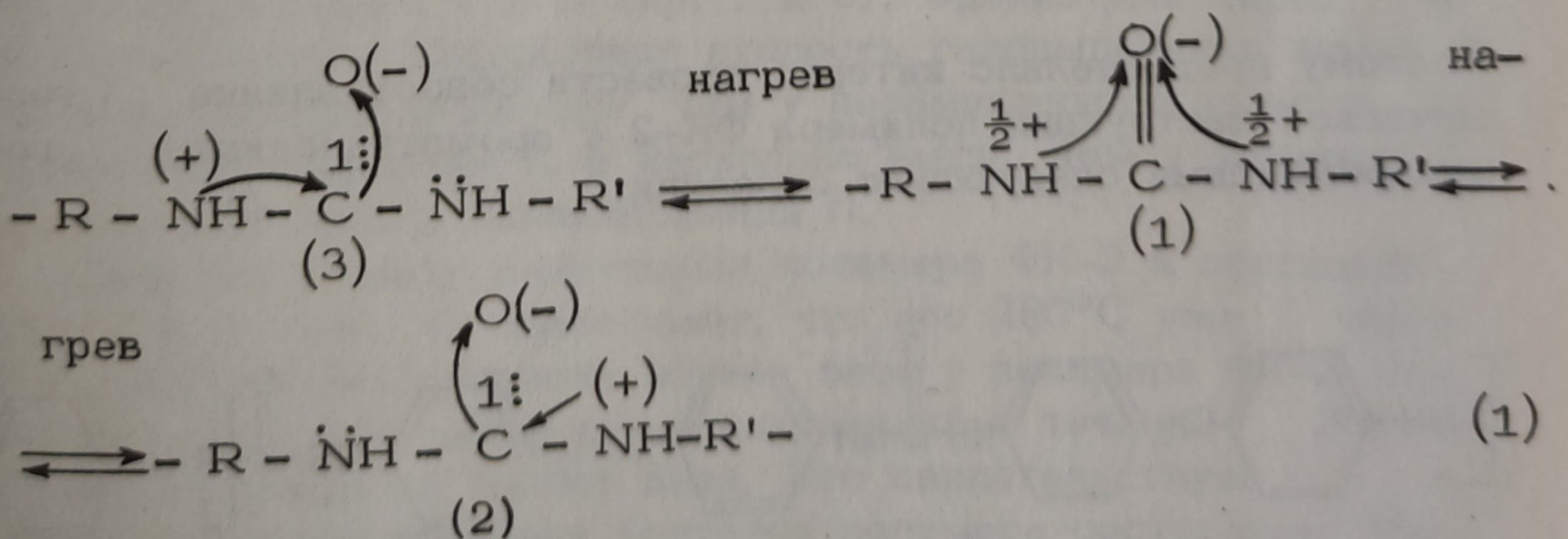
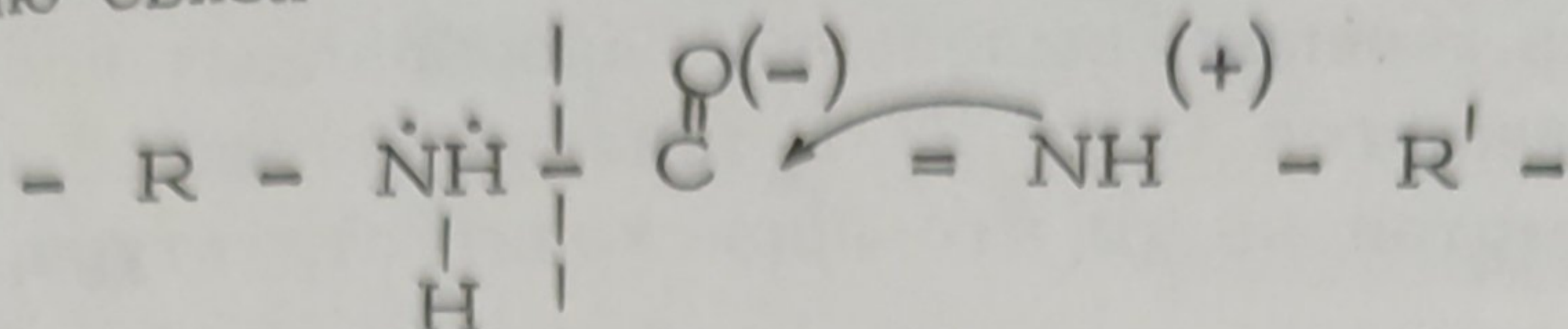


Рис. 2. Кинетические кривые газовыделения при термическом распаде полимера (в вакууме).

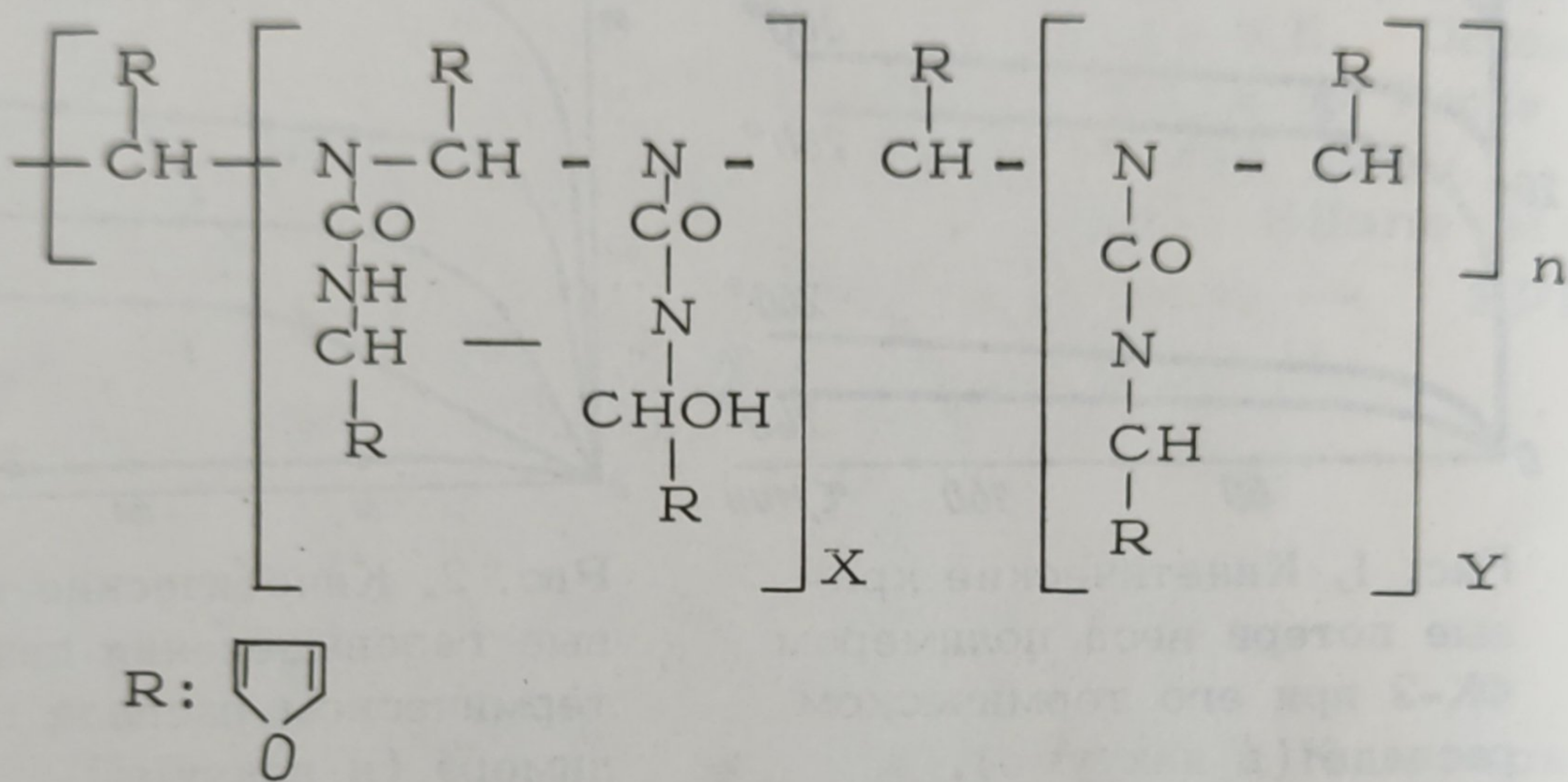
Как показано в работах [2--3], сравнительно невысокая термостойкость поликарбамидов объясняется тем, что в звене $-NH-CO-NH-$ карбонильная группа оттягивает электроны от одного из атомов азота, вызывая появление резонансных форм, определяющих устойчивость мочевиной группы:



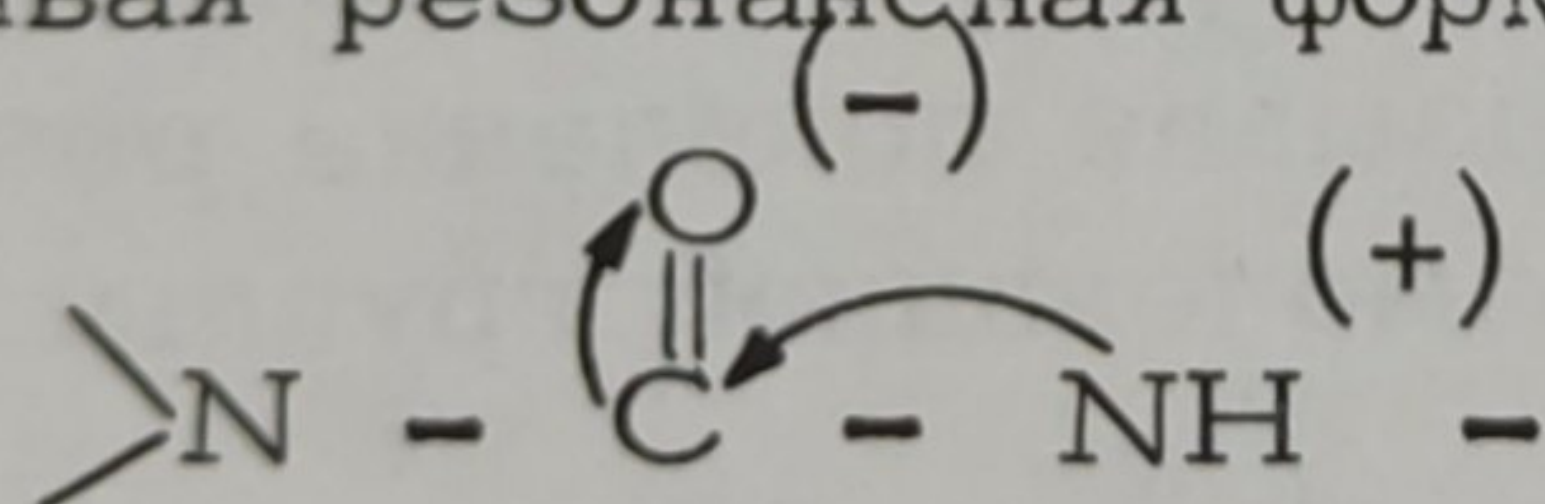
Наличие формы 2 и 3 в (1) облегчает отрыв водорода от положительного азота, его миграцию к отрицательному азоту, диссоциацию связи



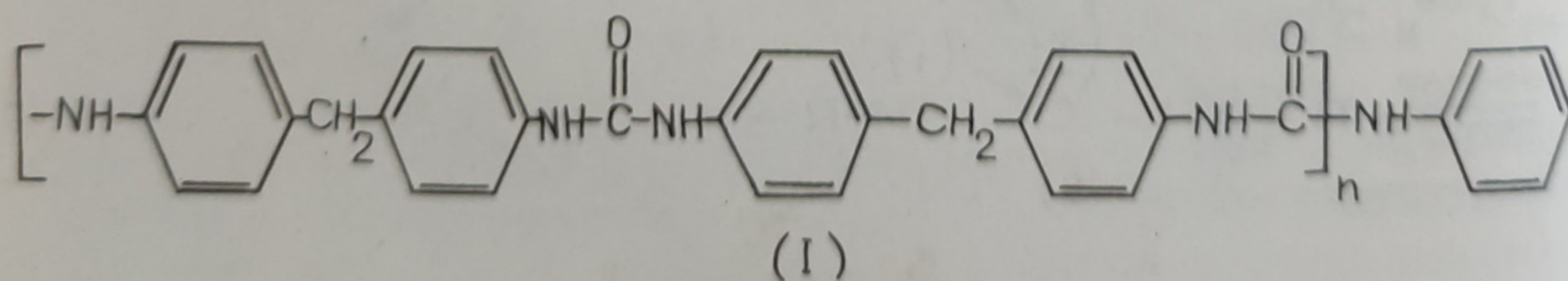
и стабилизацию остатков молекулы образованием аминной и изоцианатной групп. Поэтому характер обрамляющих мочевиновую группу радикалов приобретает решающее значение для образования устойчивых резонансных форм, определяющих направления течения реакции. Как видно из строения олигомера ФК-2:



в звене полимера ФК-2 отсутствует водород у одного из атомов азота мочевиновой группы, вследствие чего, возможно, создается устойчивая резонансная форма



Поэтому представляло интерес провести сопоставление термической деструкции полимера ФК-2 с ароматическими поликарбамидами следующего строения:



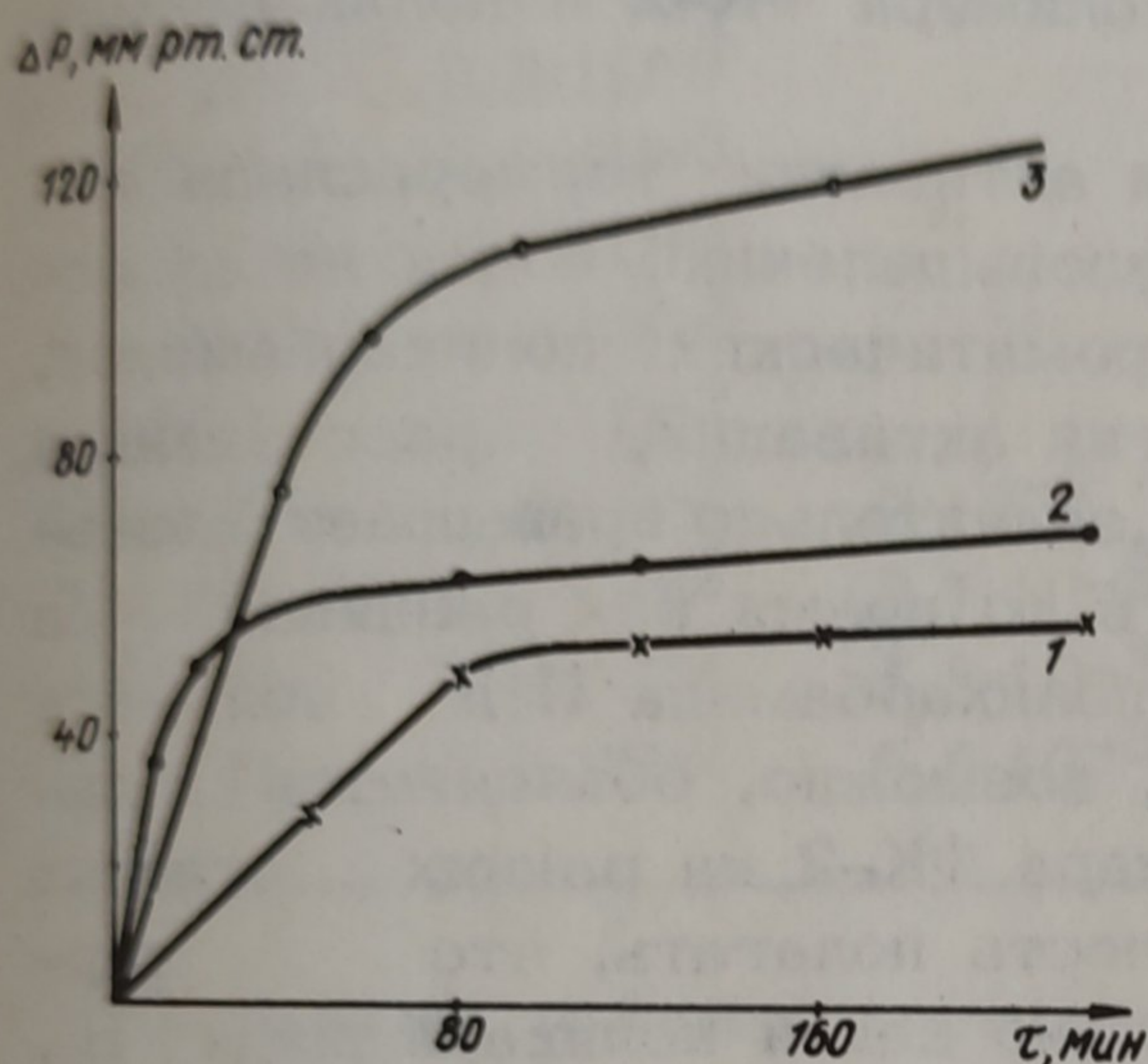
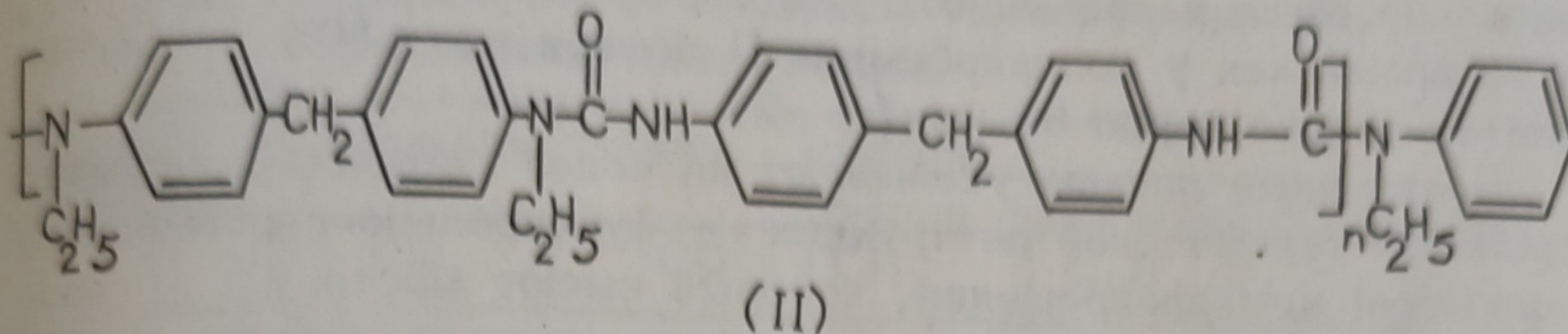


Рис. 3. Кинетические кривые газовыделения полимеров при 280°C:

1 - поликарбамид II; 2 - полимер ФК-2; 3 - поликарбамид I.

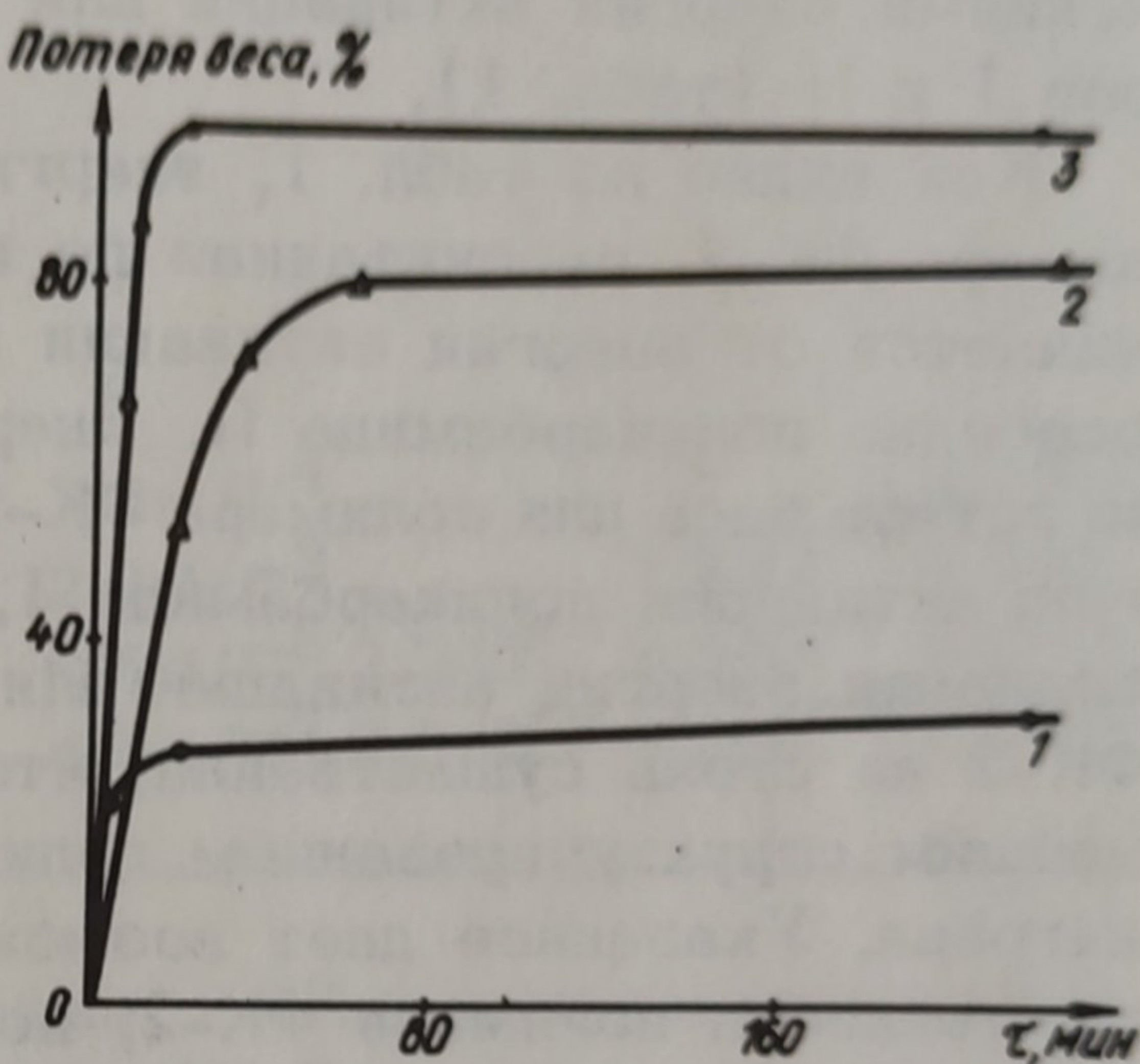


Рис. 4. Кинетические кривые потери веса полимеров при 280°C:

1 - полимер ФК-2; 2 - поликарбамид II; 3 - поликарбамид I.

Исследования механизма термической деструкции данных поликарбамидов показаны в работе [2].

Как видно из рис. 3, первоначально газовыделение полимера ФК-2 (кр. 2) при 280°C происходит значительно интенсивнее, чем поликарбамидов I и II (кр. 1 и 3). Однако уже через 40 мин термического воздействия скорость газовыделения замедляется и становится меньше, чем у незамещенного ароматического поликарбамида I, и несколько выше, чем у замещенного ароматического поликарбамида II.

Сравнение степени разрушения полимера ФК-2 и поликарбамидов I и II (рис. 4) показывает, что при 280°C уже через 20 мин нагревания скорость потери веса у полимера ФК-2 падает (кр. 1) и при дальнейшем нагревании в течение 200—220 мин он почти не теряет веса. Это свидетельствует о структурировании полимера (остаток полимера составляет 56—68%). В тех же условиях у поликарбамида I потери веса зна-

чительно выше и составляют уже через 20 мин 97% (кр. 3), в то время как у поликарбамида II потеря веса 80% достигается только через 60 мин (кр. 2).

Полученные данные указывают на более сложный характер процесса термической деструкции фурфурольно-карбамидного полимера, чем превращения, которые имеют место у ароматических поликарбамидов. Сказанное подтверждается значениями энергии активации для полимера ФК-2 и поликарбамидов I и II (табл. 1).

Как видно из табл. 1, энергия активации термораспада полимера ФК-2, рассчитанная по газовыделению, почти не отличается от энергии активации ароматических поликарбамидов, особенно поликарбамида II. Энергия активации, рассчитанная по потере веса для полимера ФК-2, значительно превышает энергию активации поликарбамида I, в то время как разница в значении энергии активации для поликарбамида II и полимера ФК-2 не столь существенна, что, возможно, объясняется дальнейшим структурированием полимера ФК-2 на ранних стадиях нагрева. Указанное дает возможность полагать, что термостойкость полимера ФК-2, подобно как и поликарбамида II, связана с наличием в их структуре одинаковых мочевиновых звеньев.

Таблица 1. Энергия активации термораспада

Полимер	E, ккал/моль	
	по газовыделению	по потере веса
ФК-2	35	54
Поликарбамид I	32,5	28,4
Поликарбамид II	33,8	43,4

Для выяснения механизма термического распада ФК-2 исследовались низкомолекулярные продукты термической деструкции, среди которых были обнаружены: углекислый газ, водород, окись углерода, углеводороды, а также карбанизированный остаток (табл. 2).

Характер кинетических кривых газовыделения и потери веса, а также величина энергии активации термораспада, как видно из состава летучих продуктов деструкции полимера ФК-2 до температуры 300°С, в указанном полимере происходит разрушение в основном мочевиной группы, подобно тому как это имеет место у замещенного поликарбамида II.

Таблица 2. Газообразные продукты термораспада ФК-2 при различных температурах

Интервал температур нагревания, °С	Продукты термораспада		Г-моль			
			Г-моль элементарного звена			
	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂
180	7·10 ⁻³					
180-200	5,9·10 ⁻³					
200-220	6,3·10 ⁻³					
220-240	7,1·10 ⁻³					
240-260	2,4·10 ⁻²					
260-280	1,6·10 ⁻²					
280-300	3,5·10 ⁻²					
300-350	6,8·10 ⁻²	9·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴			3,2·10 ⁻⁵
350-400	1,2·10 ⁻²	3,7·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³		7,2·10 ⁻⁴	5,3·10 ⁻⁴
400-450	1,9·10 ⁻²	5,8·10 ⁻³	6,5·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	9,5·10 ⁻³	1·10 ⁻³
450-500	7,2·10 ⁻²	6,8·10 ⁻³	4,4·10 ⁻²	2,2·10 ⁻³	3,3·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²

Сказанное подтверждается также ИК-спектроскопическими исследованиями исходного полимера ФК-2 и прогретого в аргоне при 300°С в течение 30 мин указанного полимера. На ИК-спектре почти полностью отсутствует характеристическая полоса, присущая С=О карбамиду, что свидетельствует о разрушении мочевиновых групп в полимере, в то время как фурановые кольца в полимере сохраняются. Интенсивность же полос поглощения, характерных для фуранового цикла: 753 см⁻¹, 887--886 см⁻¹, 1015--1010 см⁻¹, значительно ослабляется. Указанное говорит также о том, что наряду с деструкцией полимера происходит и процесс структурирования полимера. Данное подтверждается высоким выходом карбонизированного остатка после деструкции -- 70%, прогревом в течение 3,5 ч в вакууме при 300°С.

Л и т е р а т у р а

1. Федотова О.Я., Горохов В.И., Колесников Г.С. Высокмолекулярные соединения. А-9, 2144 1971.
2. Федотова О.Я. -- "Пластмассы", № 12, 23 (1971).
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.