

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

№ 12

1969

УДК 678.01:54:678.675

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАРБАМИДОВ

О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь, Г. С. Колесников

В литературе приведены результаты многих работ, посвященных исследованию процессов и механизма деструкции различных полимеризационных и поликонденсационных полимеров [1, 2], однако данные о термической и термоокислительной деструкции поликарбамидов немногочисленны.

В настоящей работе приводятся результаты изучения термической и термоокислительной деструкции поликарбамидов, обладающих различной термоустойчивостью и температурой плавления, в зависимости от строения основного звена. Нами была сделана попытка изучить поведение поликар-

Таблица 1

Энергия активации деструкции поликарбамидов (ккал/моль)

Поликарбамид из додекаметилендиамина и:	По газовыделению	По потере веса	По термоокислению
гексаметилендиизоцианата	20	—	14
<i>m</i> -толуиленидиизоцианата	27	28	21
4,4'-дифенилметандиизоцианата	28	—	19
4,4'-дитолилдиизоцианата	30	31	20
1,5-нафтилендиизоцианата	32	—	23

амидов при повышенных температурах путем исследования кинетики термической деструкции по скорости газовыделения и потери веса, а термоокислительной деструкции — по скорости поглощения кислорода и изменению вязкости растворов поликарбамидов до и после деструкции.

В качестве объектов исследования термической и термоокислительной деструкции нами были выбраны поликарбамиды, полученные на основе додекаметилендиамина и диизоцианатов различного строения (гексаметилендиизоцианата, *m*-толуиленидиизоцианата, 1,5-нафтилендиизоцианата, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 4,4'-дитолилдиизоцианата) в растворе [3].

Результаты и их обсуждение

Термическая деструкция полученных поликарбамидов [3] изучена статическим методом [4] при 250, 280 и 300°. Для характеристики термической деструкции были сняты кривые газовыделения.

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что во всех случаях при повышении температуры скорость газовыделения повышается, т. е. ускоряется процесс термической деструкции. При исследовании деструкции поликарбамидов из додекаметилендиамина и ароматических диизоцианатов при низких температурах наблюдается небольшая скорость газовыделения; так, при исследовании поликарбамидов из додекаметилендиамина и 1,5-нафти-

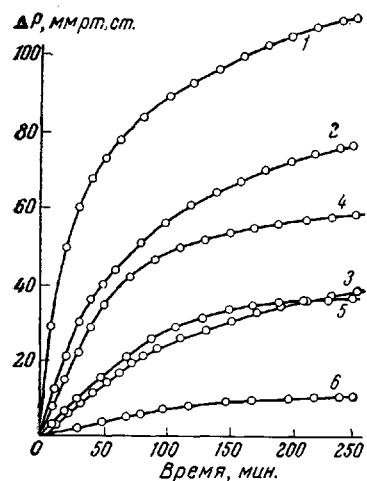


Рис. 1. Газовыделение при термической деструкции поликарбамидов из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1—3) и додекаметилендиамина и 1,5-нафтилендиизоцианата (4—6) при 300° (1, 4), 280° (2, 5) и 250° (3, 6)

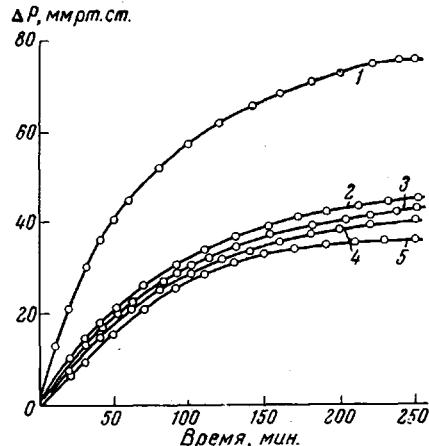


Рис. 2. Газовыделение при термической деструкции при 280° поликарбамидов из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1) m-толуилендиизоцианата (2), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (3), 4,4'-дитолиддиизоцианата (4), 1,5-нафтилендиизоцианата (5)

лендиизоцианата при 250° в течение 20 мин. не наблюдается никакого изменения давления в системе.

Как видно из рис. 2, скорость газовыделения при деструкции изученных нами поликарбамидов зависит от строения диизоцианатов. Поликарбамиды из додекаметилендиамина и 1,5-нафтилендиизоцианата более устойчивы, чем другие, что связано, по-видимому, с высокой жесткостью полимеров, обусловленной наличием нафтиленового ядра, как в случае полимера из дитолиддиизоцианата, более устойчивы, чем поликарбамид из m-толуилендиизоцианата. При введении метиленовой группы между бензольными ядрами устойчивость полимеров при всех температурах понижается. В начальный период дест-

Таблица 2
Удельная вязкость поликарбамидов до и после термодеструкции

Поликарбамид из додекаметилендиамина и:	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 до нагревания	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 после нагревания при		
		250°	280°	300°
гексаметилендиизоцианата	0,22	Растворим на 40%	Нерастворим	Нерастворим
m-толуилендиизоцианата	0,47	0,35	Растворим на 35%	То же
4,4'-дифенилметандиизоцианата	0,70	0,45	Растворим на 20%	»
4,4'-дитолиддиизоцианата	0,70	0,48	То же	»
1,5-нафтилендиизоцианата	0,50	0,42	0,30	Растворим на 30%

рукции скорость разложения растет с температурой по закону Аррениуса. Из наклона кинетических кривых были рассчитаны энергии активации деструкции (табл. 1).

Для характеристики деструктивных реакций было определено изменение удельной вязкости поликарбамидов после нагревания (табл. 2). При этом

обнаружено, что поликарбамиды, нагретые не выше температуры плавления, сохраняют способность растворяться в H_2SO_4 , но величина их удельной вязкости уменьшается. Однако нагревание при более высоких температурах вызывает, по-видимому, структурирование полимера, приводящее к потере растворимости.

Нами была также изучена термическая деструкция поликарбамидов методом, основанным на измерении потери веса на весах типа весов Мак-Бена при 200, 220, 250 и 280°. Полученные при этом результаты (рис. 3, 4) согласуются с полученными при измерении газоизделения. Значения энергии активации (табл. 1) также близки по величине.

Рассмотрение кинетических кривых поглощения кислорода поликарбамидами показывает, что скорость окисления увеличивается с повышением температуры и зависит от структуры исходных веществ; при низких температурах наблюдаются периоды индукции различной продолжительности.

Как видно из рис. 5, при окислении поликарбамида алифатического строения из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата при тем-

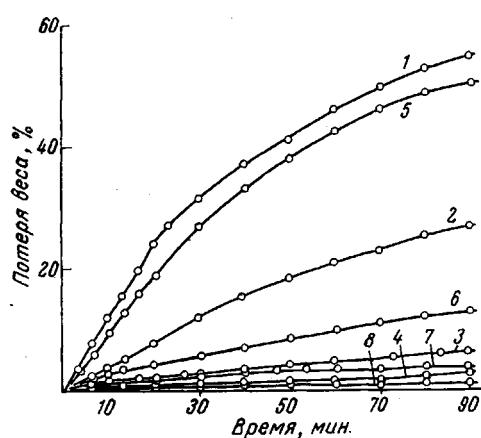


Рис. 3

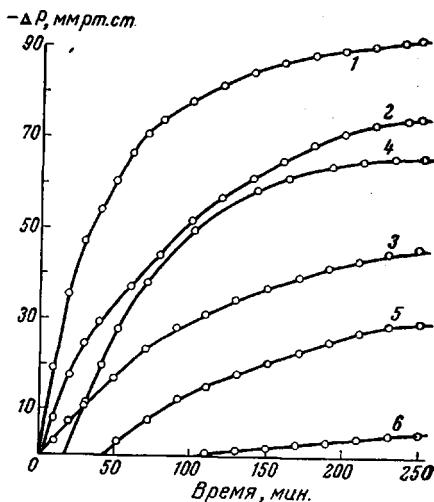


Рис. 5

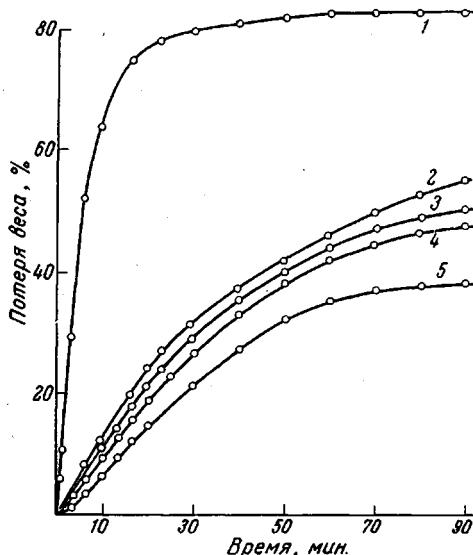


Рис. 4

Рис. 3. Потеря веса поликарбамидами из додекаметилендиамина и *m*-толуилидендиизоцианата (1-4) и 4,4'-дитолилидендиизоцианата (5-8) при 300 (1, 5), 280 (2, 6), 250 (3, 7) и 220° (4, 8)

Рис. 4. Потеря веса при 280° поликарбамидами из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1), *m*-толуилидендиизоцианата (2), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (3), 4,4'-дитолилидендиизоцианата (4), 1,5-нафтилендиизоцианата (5)

Рис. 5. Поглощение кислорода поликарбамидами из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1-3) и 1,5-нафтилендиизоцианата (4-6) при 220 (1, 4), 200 (2, 5) и 180° (3, 6)

пературах от 180 до 220° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. не наблюдается периода индукции и кривые не имеют S-образного характера.

Кинетические кривые поглощения кислорода (рис. 5) арилалифатическими поликарбамидами при 180, 200 и 220° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. во всех случаях имеют четкий период индукции, который наблюдается при более низких температурах, причем чем ниже температура, тем больше период индукции.

В ряду арилалифатических поликарбамидов скорость окисления поликарбамида из додекаметилендиамина и 1,5-нафтилендиизоцианата ниже,

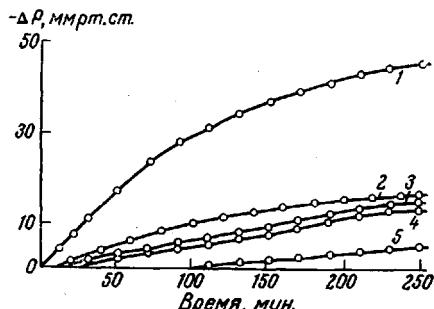


Рис. 6. Поглощение кислорода при 180° поликарбамидаами из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (2), жтолуилендиизоцианата (3), 4,4'-дитолилдиизоцианата (4), 1,5-нафтилендиизоцианата (5)

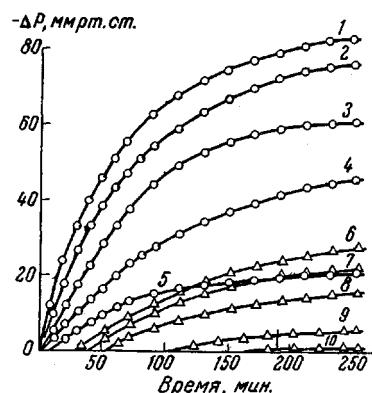


Рис. 7. Поглощение кислорода поликарбамидаами из додекаметилендиамина (1-5) и 1,5-нафтилендиизоцианата (6-10) при различных давлениях кислорода (мм рт. ст.): 1, 6 - 500, 2, 7 - 400, 3, 8 - 300, 4, 9 - 200 и 5, 10 - 100

чем других поликарбамидов этого типа (рис. 6). Введение нафтиленового радикала в макромолекулу повышает ее жесткость, что также способствует повышению устойчивости к термоокислительной деструкции. Скорость поглощения кислорода полимером из дифенилметандиизоцианата выше, чем полимером из дитолилдиизоцианата. Это согласуется с положением о том, что водород метиленовых групп подвижнее, чем водород метильных групп и легче реагирует с кислородом.

Из результатов определения скорости поглощения кислорода поликарбамидаами была найдена энергия активации термоокислительной деструкции (табл. 1).

Как видно из табл. 3, удельная вязкость растворов поликарбамидов, прогретых при различных температурах и давлениях, падает при повышении температуры и давления кислорода. При более высокой температуре, обычно выше температуры плавления поликарбамидов, происходит образование полимеров, нерастворимых в H_2SO_4 .

На основе полученных результатов можно сделать предположение о том, что при термоокислительной деструкции поликарбамидов инициирование цепного процесса их окисления происходит, как и в случае углеводородов, путем отрыва подвижного атома водорода молекулами кислорода. Наиболее подвижный атом водорода в молекуле алифатических поликарбамидов находится при атоме углерода, соседнем с группой NH. На этом основании можно объяснить большую устойчивость к окислению арилалифатических поликарбамидов по сравнению с алифатическими, так как при введении ароматических радикалов в макромолекулу поликарбамидов уменьшается число слабых мест, подвергающихся окислению.

Для выяснения количественного влияния давления кислорода нами была проведена серия опытов термоокислительной деструкции при различных давлениях. На рис. 7 приведены кинетические кривые окисления поликарб-

амидов из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата при 180° и давлении кислорода от 100 до 500 мм рт. ст. Как видно из приведенных данных, при давлении кислорода 100 мм рт. ст. наблюдается период индукции, и кинетические кривые приобретают S-образный характер. В случае окисления поликарбамидов из додекаметилендиамина и 1,5-нафтилендиизоцианата протяженность периода индукции увеличивается с уменьшением давления кислорода.

Начальная скорость окисления поликарбамидов при 180° растет пропорционально давлению кислорода при низких давлениях (100–

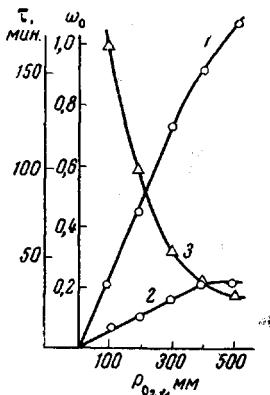


Рис. 8. Зависимость начальной скорости (w_0) (1, 2) от давления кислорода при деструкции поликарбамидов из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1), 1,5-нафтилендиизоцианата (2) и периода индукции τ (3)

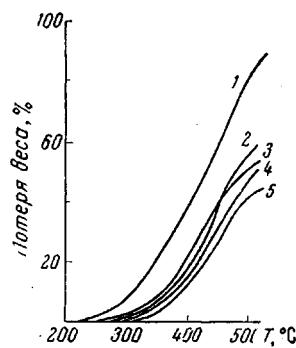


Рис. 9. Зависимость потери веса от температуры поликарбамидами из додекаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата (1), *m*-толуиленидиизоцианата (2), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (3), 4,4'-дитолидиизоцианата (4), 1,5-нафтилендиизоцианата (5)

400 мм рт. ст.), а при более высоких (500 мм рт. ст.) она почти не изменяется.

Таким образом, окисление поликарбамидов имеет автокаталитический характер, причем скорость реакции в первый момент может быть очень малой. Поэтому в качестве характеристики скорости этого процесса можно использовать длительность периода индукции τ , за которую условно принимается время от начала реакции до момента, когда реакция пройдет на определенную, очень небольшую глубину (рис. 8).

Таблица 3

Удельная вязкость поликарбамидов до и после термоокисления

Поликарбамид из додекаметилендиамина и:	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 до окисления	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 после окисления при		
		180°	200°	220°
гексаметилендиизоцианата	0,22	0,15	Растворим на 30%	Нерастворим
<i>m</i> -толуиленидиизоцианата	0,47	0,39	0,31	0,19
4,4'-дифенилметандиизоцианата	0,70	0,57	0,40	0,30
4,4'-дитолидиизоцианата	0,70	0,65	0,42	0,30
1,5-нафтилендиизоцианата	0,50	0,40	0,32	0,28

Кинетические кривые падения давления при более низких температурах и давлениях также имеют четко выраженный S-образный характер.

По данным термогравиметрического анализа полученные поликарбамиды термически стабильны при 250° (рис. 9).

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны поликарбамиды, полученные нами ранее [3]. Порошкообразные образцы освобождали от примесей низкомолекулярных веществ экстракций в аппарате Сокслета и после чего высушивали их в вакууме при 60° до постоянного веса.

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской за консультацию и предоставленную возможность выполнения данной работы в ее лаборатории.

Выводы

1. Исследована термическая деструкция по газовыделению и по потере веса поликарбамидов различного строения из додекаметилендиамина и диизоцианатов: 1,6-гексаметилендиизоцианата, *m*-толуилендиизоцианата, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 4,4'-дитолидиизоцианата и 1,5-нафтилендиизоцианата и установлено, что они стабильны при 250°. Арилалифатические поликарбамиды термически более устойчивы, чем алифатические поликарбамиды.

2. Исследована термоокислительная деструкция указанных поликарбамидов и показано, что арилалифатические поликарбамиды так же, как и термической деструкции, более устойчивы, чем алифатические. При низких температурах и небольших давлениях кислорода характер кинетических кривых окисления поликарбамидов свидетельствует об автокатализическом характере деструкции.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
11 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 164, 1962.
2. И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, М. К. Доброхотова, Б. М. Коварская, К. Н. Власова, Пласт. массы, 1963, № 3, 19.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Тхай Заан Тинь, Высокомолек. соед., А10, 2697, 1968.
4. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYCARBAMIDES

O. Ya. Fedotova, Tkhai Zaan Tin, H. S. Kolesnikov

Summary

Thermal degradation of polycarbamides based on dodecamethylenediamine and some diisocyanates (1,6-hexamethylenediisocyanate, *m*-toluenediisocyanate, 4,4'-diphenylmethanediisocyanate, 4,4'-ditolyldiisocyanate) has been studied on gas evolution and on weight loss. The polymers are stable at 200—250° C, the arylaliphatic polymers are more stable than aliphatic ones. The time dependence is characteristic to thermooxidative degradation. At lower temperatures and oxygen pressures the character of kinetic curves of the polycarbamide oxidation says in favour of autocatalytic mechanism of the degradation.