

УДК 678.67:539

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

[*Г. С. Колесников*, *О. В. Смирнова*, *В. Н. Ламм*,
[*А. И. Сиднев*], *Ф. Н. Вишневский*, *В. И. Зубков*

В работах [1–3] мы сообщили о синтезе модифицированных поликарбонатов на основе ди-(4-аминофенил)карбоната (ДАФК) и бифункциональных соединений. Целью настоящей работы является исследование термической и термоокислительной деструкции указанных полимеров, а также изучение влияния природы полимеров на их термоокислительную устойчивость.

Экспериментальная часть

Модифицированные поликарбонаты — полимеры на основе ДАФК и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХИК) (полимер I), *o*-толуилендиизоцианата (ТДЦ) (полимер II), ди-(4-изоцианатофенил)метана (ДДЦ) (полимер III), пиромеллитового диангидрида (ПМДА) (полимер IV), а также гомополиимид на основе ди-(4-аминофенил)оксида (ДАФО) и ПМДА (полимер V) синтезировали по методикам [1–3]. Полимеры I–III очищали переосаждением из диметилформамида водой, полимеры IV и V использовали без дополнительной очистки.

Термогравиметрические исследования осуществляли в атмосфере воздуха на автоматической термогравиметрической установке [4]. Скорость нагревания составляла 5 град/мин, величина навески 100 мг.

Термическую деструкцию модифицированных поликарбонатов осуществляли в изотермических условиях в вакууме 10^{-3} мм в ампулах калиброванного объема; количество выделившихся газообразных продуктов определяли по приросту давления в ампуле.

Таблица 1
Масс-спектрометрический анализ состава газообразных продуктов
распада модифицированных поликарбонатов

| Продукт | Содержание летучих (вес. %) в продуктах деструкции в течение 5 час. при | | | | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|
| | 300° | | | 450° | |
| | I | II | III | IV | V |
| CO ₂ | 38,4 | 31,1 | 35,2 | 72,3 | 51,3 |
| CO + N ₂ | 52,6 | 26,1 | 22,6 | 27,5 | 48,5 |
| NH ₃ | Следы | Следы | Следы | — | — |
| H ₂ | » | 3,8 | 3,1 | — | — |
| H ₂ O | » | 30,5 | 32,8 | — | — |
| CH ₄ | — | 2,3 | — | — | — |
| C ₆ H ₆ | 8,3 | 5,2 | 6,1 | Следы | Следы |
| C ₆ H ₅ OH | Следы | Следы | Следы | » | » |
| C ₆ H ₅ NH ₂ | » | — | — | — | — |
| C ₆ H ₅ CH ₃ | — | Следы | — | — | — |

Для проведения термоокислительной деструкции был использован кислород, обогащенный тяжелым изотопом O^{18} (57,3%). Продукты термоокислительной деструкции анализировали масс-спектрометрическим методом на приборе МИ-1305.

ИК-спектры модифицированных поликарбонатов снимали в вазелиновом масле с помощью спектрометра UR-20.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены кинетические кривые зависимости количества выделившегося газа от продолжительности деструкции в вакууме в изотермическом режиме. Как видно из полученных результатов, скорость газоизделения при 300° возрастает в ряду полимеров I < II < III. Состав газообразных продуктов деструкции (табл. 1) свидетельствует не только о

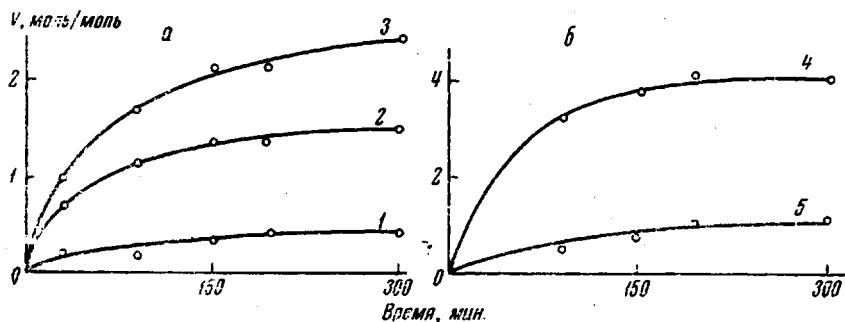
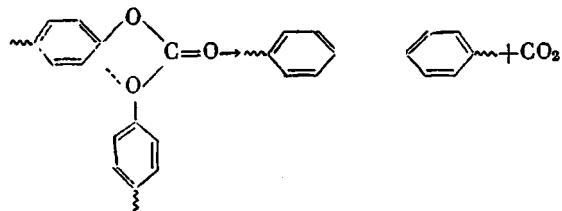


Рис. 1. Зависимость газоизделения от продолжительности термической деструкции модифицированных поликарбонатов на основе ДАФК при 300° (a) и при 450° (b):

1 — полимер I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV, 5 — V. V — количество выделившегося газа в молях на осново-моль полимера

различной термической устойчивости указанных полимеров, но и о некоторых особенностях в механизме деструкции, обусловленных спецификой химической структуры модифицированных поликарбонатов.

Общей чертой в термическом распаде модифицированных поликарбонатов является декарбоксилирование карбонатных групп с образованием углекислого газа, протекающее по схеме



Подтверждением этого является наличие двуокиси углерода в продуктах пиролиза, образование которой при распаде амидных или мочевинных групп маловероятно [5].

Вместе с тем, различная структура модифицированных поликарбонатов обуславливает различную термическую устойчивость полимерных цепей, следствием чего является разная скорость накопления газообразных продуктов деструкции. Характер образовавшихся газообразных продуктов свидетельствует о разрыве связей в амидных и мочевинных группах, причем термическая стойкость последних, как это следует из приведенных результатов, значительно ниже устойчивости амидных и карбонатных групп. Это наблюдение дает основание полагать, что модификация поликарбоната мочевинными звеньями приводит к значительному понижению термостабильности полимера.

Низкое содержание метана в газообразных продуктах распада полимера II свидетельствует о сравнительно высокой устойчивости связи арил—CH₃. Однако ниже будет показано, что модификация поликарбоната мочевинофенилметановыми звеньями приводит к существенному понижению термической устойчивости полимерных цепей по сравнению с полимерами, модифицированными другими звеньями.

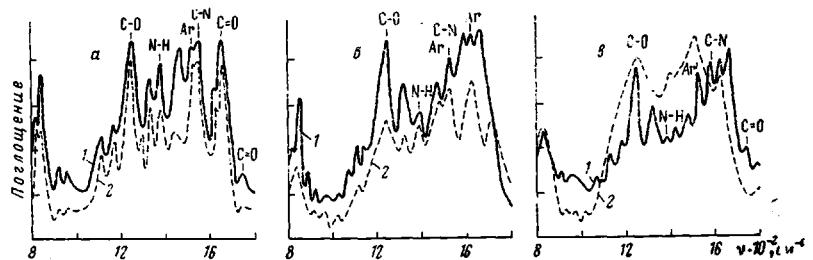


Рис. 2. Изменение ИК-спектров полимеров I (а), II (б) и III (с) после пиролиза при 300° в течение 5 час.: 1 — до пиролиза, 2 — после пиролиза

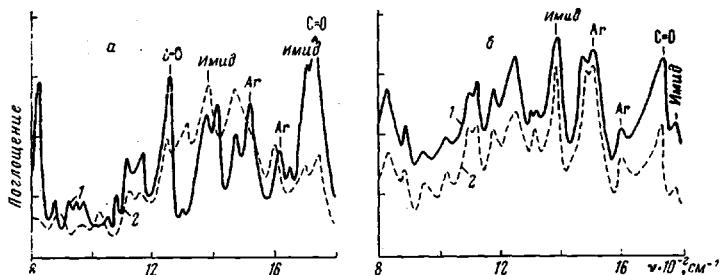


Рис. 3. Изменение ИК-спектров полимеров IV (а) и V (б) после пиролиза при 450° в течение 5 час.: 1 — до пиролиза, 2 — после пиролиза

Изучение ИК-спектров полимеров I—III ((рис. 2) показывает, что по мере увеличения продолжительности термической деструкции наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, обусловленных деформационными колебаниями в группе N—H в области 1390 см⁻¹ [6], валентными

колебаниями связи C=O в области 1640 см⁻¹ (амид—I) [7] и в области 1740 см⁻¹ (валентные колебания связи C—O в карбонатной группе) [8]. Внутренним эталоном может служить полоса поглощения 1500 см⁻¹, обусловленная колебаниями C=C-связи в ароматическом ядре.

Характерной особенностью полiamидокарбоната и полимочевинокарбонатов является сохранение растворимости в диметилформамиде после нагревания при 300°, что свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь существенного структурирования, которое в случае полиамидов происходит при более высоких температурах [5].

Результаты исследования термической деструкции полимеров IV и V (рис. 1, б) показывают, что их термическая устойчивость значительно выше, чем полимеров I—III, и распад полимеров IV и V начинает протекать с заметной скоростью только при температурах выше 400°. Введение карбонатных групп в макромолекулу полииамида вызывает повышение скорости газовыделения

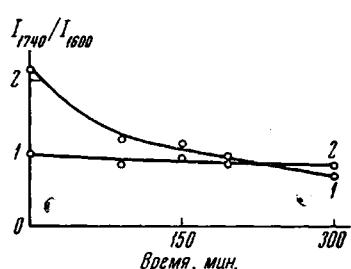


Рис. 4. Изменение интенсивности полосы поглощения 1740 см⁻¹ при термической деструкции полимеров IV (1) и V (2) при 450° в течение 5 час.

и распад полимеров IV и V начинает протекать с заметной скоростью только при температурах выше 400°. Введение карбонатных групп в макромолекулу полииамида вызывает повышение скорости газовыделения

в процессе термической деструкции вследствие более высокой скорости декарбоксилирования карбонатных групп по сравнению со скоростью разложения имидных циклов.

Такое заключение подтверждается и результатами сравнения ИК-спектров (рис. 3) полииimidокарбоната и гомополииимида, снятыми до и после термической деструкции полимеров в вакууме. В обоих случаях наблюдается закономерное ослабление интенсивности характерной полосы поглощения 1740 cm^{-1} , обусловленной колебаниями в карбонильной группе имидного цикла [9] и в карбонатной группе [8]. Этот факт подтверждается закономерным уменьшением отношения интенсивности полосы поглощения карбонильной группы 1740 cm^{-1} к интенсивности, обусловленной колебаниями $\text{C}=\text{C}$ -связи в ароматическом ядре (1600 cm^{-1}), выбранной в качестве внутреннего эталона (рис. 4). Сопоставление указанных зависимостей для полимеров IV и V

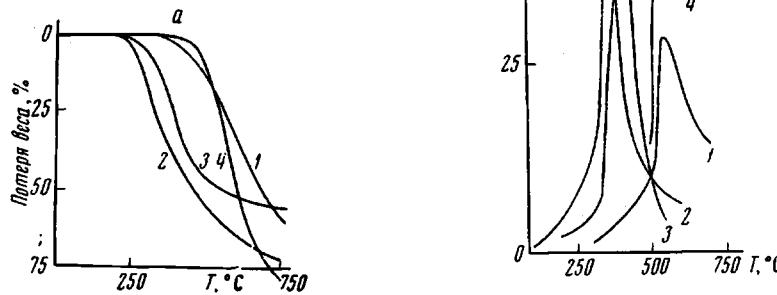


Рис. 5. Интегральные (а) и дифференциальные (б) термогравиметрические кривые модифицированных поликарбонатов на основе ДАФК:

1 — полимер I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV

показывает, что скорость декарбоксилирования гомополииимида в процессе термической деструкции в указанных температурных условиях значительно ниже, чем полииimidокарбоната.

В настоящей работе исследована термоокислительная устойчивость модифицированных поликарбонатов. С этой целью был использован термогравиметрический метод (ТГА). На рис. 5, а приведены интегральные кривые ТГА полимеров I—IV. Судя по температуре начала разложения, термостабильность в указанном ряду полимеров возрастает в следующем порядке: II < III < I < IV.

Дифференциальные кривые убыли веса по температуре (или по времени, что то же самое при постоянной скорости нагревания) дают возможность оценить зависимость скорости распада от температуры (рис. 5, б). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Характерными особенностями указанного ряда полимеров являются не только различные температуры начала реакции разложения, но и разные значения скоростей реакции и максимальной скорости деструкции, что свидетельствует о неодинаковой роли отдельных конкурирующих элементарных реакций в сложном механизме разложения, обусловленном спецификой химического строения полимеров. Наибольшая термоокислительная

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа модифицированных поликарбонатов

| Полимер | Температура начала разложения, °С | Вес остатка после нагревания до 750°, % |
|---------|-----------------------------------|---|
| I | 375 | 41,0 |
| II | 200 | 22,5 |
| III | 250 | 43,5 |
| IV | 400 | 20,5 |

стабильность в указанном ряду свойственна поликарбонату, содержащему имидные циклы (полимер IV), наименьшая — полимерам, содержащим мочевинные группы. Характерно, что на термостабильность поликарбоната оказывает влияние не только природа модифицирующих групп, но и структура модифицирующих звеньев: термоокислительная устойчивость полимера III значительно выше, чем полимера II.

Данные термогравиметрических испытаний смешанных полимидацарбонатов приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что термоокислительная устойчивость смешанных полимидацарбонатов понижается по мере увеличения содержания карбонатных групп в полимере. Характерно, что общая убыль в весе сополимера по завершении ТГА (при 750°) пропорциональна содержанию карбонатных групп. Линейный характер зависимости изменения остатка после нагревания до 750° от мольного соотношения исходных диаминов (рис. 6) является доказательством того, что состав сополимера соответствует составу исходной смеси диаминов.

Рис. 6. Зависимость величины остатка после нагревания до 750° (A) смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси диаминов. Б — содержание ДАФК в исходной смеси с ДАФО

Для изучения механизма термоокислительной деструкции были исследованы продукты окисления полимеров кислородом, обогащенным изото-

Таблица 3
Данные термогравиметрического анализа смешанных полимидацарбонатов

| Мольное соотношение ДАФК : ДАФО в исходной смеси диаминов | Температура начала разложения, °C | Вес остатка после нагревания до 750°, % |
|---|-----------------------------------|---|
| 0 : 100 | 490 | 48,0 |
| 20 : 80 | 445 | 43,0 |
| 40 : 60 | 410 | 39,0 |
| 50 : 50 | 405 | 32,0 |
| 60 : 40 | 400 | 30,0 |
| 80 : 20 | 400 | 23,0 |
| 100 : 0 | 400 | 20,5 |

Таблица 4

Масс-спектральный состав основных продуктов окисления модифицированных поликарбонатов *

| Массовое число | Ион | Содержание продуктов окисления (вес.%) при | | | | | |
|----------------|---|---|------|------|------|------|--|
| | | 300° | | | 450° | | |
| | | I | II | III | IV | V | |
| 48 | CO ₂ ¹⁸ | | | | | | |
| 46 | CO ₂ ¹⁸ O ¹⁶ | | | | | | |
| 44 | CO ₂ ¹⁶ | 45,8 | 51,0 | 21,0 | 87,3 | 79,8 | |
| 36 | O ₂ ¹⁸ | | | | | | |
| 32 | O ₂ ¹⁶ | | | | | | |
| | | Наблюдается практически полный расход кислорода | | | | | |
| 30 | CO ¹⁸ | | | | | | |
| 28 | CO ¹⁶ | | | | | | |
| 20 | H ₂ O ¹⁸ | 30,5 | 17,6 | 69,9 | 12,7 | 20,2 | |
| 18 | H ₂ O ¹⁶ | 23,7 | 31,4 | 9,1 | — | — | |

* Продолжительность реакции во всех случаях составляла 5 час., навеска полимера 50 мг, давление кислорода 100 мм рт. ст.

пом О¹⁸. Применение этого изотопа кислорода удобно для идентификации продуктов окисления в сложных смесях, поскольку масс-ионы при массспектральном исследовании дают соответственно две массы, различающиеся на две единицы. Результаты масс-спектрометрического исследования представлены в табл. 4.

Из полученных результатов видно, что в выбранных условиях проведения эксперимента кислород расходуется практически нацело. В то же время несложный расчет показывает, что в газообразных продуктах деструкции содержание кислорода О¹⁸ значительно ниже (около 36%), чем должно быть при полном расходе последнего на образование летучих продуктов. Следовательно, можно предположить, что молекулярный кислород частично расходуется на реакции с полимерными цепями. Аналогичное явление наблюдали при исследовании термоокислительной деструкции поликарбонатов [10].

Значительное содержание в продуктах деструкции углекислоты, окиси углерода и воды указывает на то, что ведущее место в процессе термоокислительной деструкции занимают реакции декарбоксилирования, ранее наблюдавшиеся также для полиамидов [11] и полиимидов [12].

Выходы

- Исследована термостабильность поликарбонатов, модифицированных амидными, мочевинными и имидными группами и изучено влияние природы модифицирующих групп на термостабильность полимеров.
- Исследованы некоторые закономерности термической и термоокислительной деструкции модифицированных поликарбонатов.
- Изучено изменение химической структуры модифицированных поликарбонатов в процессе термической деструкции.

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

Поступила в редакцию
10 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, Авт. свид. 221281, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 21, стр. 92.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, Высокомолек. соед., А11, 905, 1969.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, А. А. Кудряшов, Высокомолек. соед., А11, 2549, 1969.
- Ф. Н. Вишневский, В. А. Новиков, Л. А. Кузнецова, А. И. Сиднев, Пласт. массы, 1968, № 4, 58.
- G. Kamberg, H. Cgoes, W. Grolle, Thermal Degradation of Polymers, Soc. Chem. Ind. Monogr., 1961, N 13, 357.
- L. Glatt, J. W. Ellis, J. Chem. Phys., 16, 551, 1948.
- Y. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
- Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.
- J. L. Freeman, L. W. Frost, G. Bowe, E. Traupog, SPE Trans., 2, 216, 1962.
- А. И. Сиднев, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 129, 1967.
- S. Straus, L. Wall. J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 39, 1958.
- J. F. Heacock, C. E. Berg, SPE Trans., 5, 105, 1965.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE STABILITY OF MODIFIED POLYCARBONATES

H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, V. N. Lamm,
A. I. Sidnev, F. N. Vishnevskii, V. I. Zubkov

Summary

It has been studied thermostability of some modified polycarbonates based on di-(4-aminophenyl)carbonate (polyamidocarbonate, polyureacarbonate, polycarbonate on the basis of pyromellite dianhydride, mixed polyimidocarbonates). Some dependences of thermal and thermooxidative degradation have been studied. The degradation products have been investigated by mass-spectroscopy.