

УДК 541.64 : 542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕАКЦИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ
ПОЛИЦИЛОКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИГИДРАЗИДОВ

*B. B. Коршак, B. A. Хомутов, Г. Л. Берестнева,
И. П. Брагина*

Проведен сравнительный анализ летучих продуктов деструкции полигидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты с дихлорангидридом 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты, а также соединений, моделирующих их элементарное звено, в интервале температур 200–650°. Показано, что наличие незациклизованных гидразидных фрагментов является причиной, вызывающей распад полимера при более низких температурах.

Реакция твердофазной полиликлонаденсации, широко используемая при получении термостойких полигетероциклических полимеров, является крайне мало изученной. Специфичность ее течения неоднократно отмечали ранее при рассмотрении процессов циклодегидратации полиамидокислот [1], поли-*o*-оксиамидов [2] и полигидразидов [3]: она заключается в достижении предельного значения степени конверсии при каждой используемой температуре.

Ранее проведенное исследование кинетики полиликлоидегидратации полигидразидов [4] позволило связать такое аномальное поведение с эффектом повышения жесткости полимерной цепи по мере нарастания числа оксадиазольных фрагментов, что подтверждают экспериментально наблюдаемые рост эффективной энергии активации с увеличением степени превращения [2, 5, 6] и «застекловывание» частично зациклизованного полимера в процессе реакции [4]. Оба эти факта приводят к практическому прекращению реакции на различных стадиях превращения. Однако наличие определенного количества незациклизованных гидразидных фрагментов, являющихся «дефектными», «слабыми» местами в цепи, может вызвать преждевременное течение низкотемпературных деструкционных процессов.

Вместе с тем было показано [5], что проведение реакции полиликлоидегидратации при температурах выше температур стеклования полигидразида вследствие быстрой релаксации внутренних напряжений устраняет кинетические трудности течения процесса и приводит к практическому количественному завершению реакции. Однако осуществление реакции в этих условиях является крайне опасным вследствие возможности активного протекания реакций деструкции и требует в каждом индивидуальном случае тщательного исследования.

В связи с этим возникла необходимость сравнительного изучения в широком диапазоне температур процесса деструкции исходных полигидразидов, полигидразиолов, а также промежуточных продуктов реакции и их модельных соединений различного химического строения.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В качестве объектов исследования были использованы 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (I), т. пл. 137,5°; N,N'-дibenзоилгидразин (II), т. пл. 240°; 1,4-бис-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)-2-бензол (III), т. пл. 304°; дibenзоилгидразид терефталевой кислоты (IV), т. пл. 309–310°; 3,3-бис-[4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)-фенил]фталид (V), т. пл. 241,5–242,5°; N,N'-дibenзоилгидразид 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (VI), т. пл. 187–188°; полигидразид (VII), полученный поликонденсацией равномольных количеств дигидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты с дихлорангидридом 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты [7], т. размягч. 220°, $\eta_{\text{пп}}$ 0,9 dl/g (25°, крезол: 0,5% –ый раствор); полимер на основе VII со степенью циклизации 50% (VIII), т. размягч. 265°, $\eta_{\text{пп}}$ 0,82 dl/g ; полигидразид на основе VII, т. размягч. 325°, $\eta_{\text{пп}}$ 0,72 dl/g (IX).

Реакцию поликлизации осуществляли в высоком вакууме при 325° на образцах порошка одинаковой степени дисперсности; время достижения определенной глубины циклизации определяли на основании данных исследования кинетики процесса [5].

Все модельные соединения были получены на основе общего метода синтеза N,N'-дibenзоилгидразина [8] и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола [9]. Идентификация полученных модельных соединений и полимеров была проведена с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии.

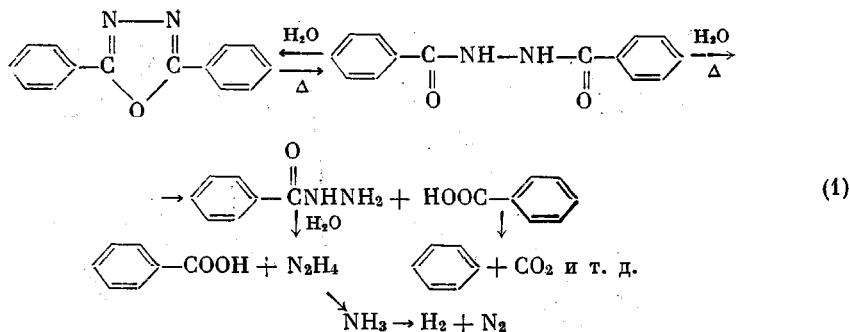
Деструкцию всех полимеров и модельных соединений, предварительно высушившихся до постоянного веса в высоком вакууме, проводили при идентичных режимах в среде аргона в замкнутом объеме пиролитического устройства. Для газохроматографического анализа были применены: детектор по теплопроводности, колонка, наполненная «Порапаком С», длиной 2,4 м, для разделения H₂, CH₄, CO₂, этилена, этана и воды и колонка, наполненная цеолитом CaA (5 Å), длиной 1,2 м, для разделения H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO.

Газом-носителем являлся аргон; температура колонок при анализе на «Порапаке С» – 80°, на цеолите CaA (5 Å) – 30°; расход газа-носителя соответственно составлял 30 и 40 мл/мин.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, в случае соединения I при 400° наблюдается выделение воды, появление которой может быть связано либо с наличием примеси дibenзоилгидразина, претерпевающего циклодегидратацию при этих температурах, либо с отщеплением воды, сольватированной гетероциклом. Аналогичное появление воды наблюдается при пиролизе модельных соединений III, V и поли-1,3,4-оксадиазола IX.

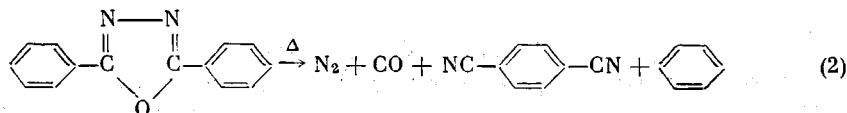
Наличие воды, по-видимому, приводит к гидролизу 1,3,4-оксадиазольного цикла; это подтверждается выделением CO₂ при 450°. Протекающие превращения могут быть представлены следующей схемой:



Вероятность подобного гидролитического распада была ранее доказана при исследовании гидролиза поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] [10]. Авторами были идентифицированы полигидразид, 4',4"-дифенилфталиддикарбоновая кислота и гидразин.

При температурах выше 500° в продуктах деструкции соединения I содержатся N₂ и H₂, выше 550° – CO и CH₄. При 650° наблюдается выделение ацетилена, этилена и этана, что свидетельствует о разрушении бензольных ядер.

Таким образом, можно считать, что процесс термической деструкции 1,3,4-оксадиазольных систем начинается с гидролитического расщепления, активно протекающего в интервале температур 400–550°, далее превалируют процессы гомолитического разрушения, которые в общем виде на основании экспериментальных и литературных данных [11–14] можно представить следующим образом:



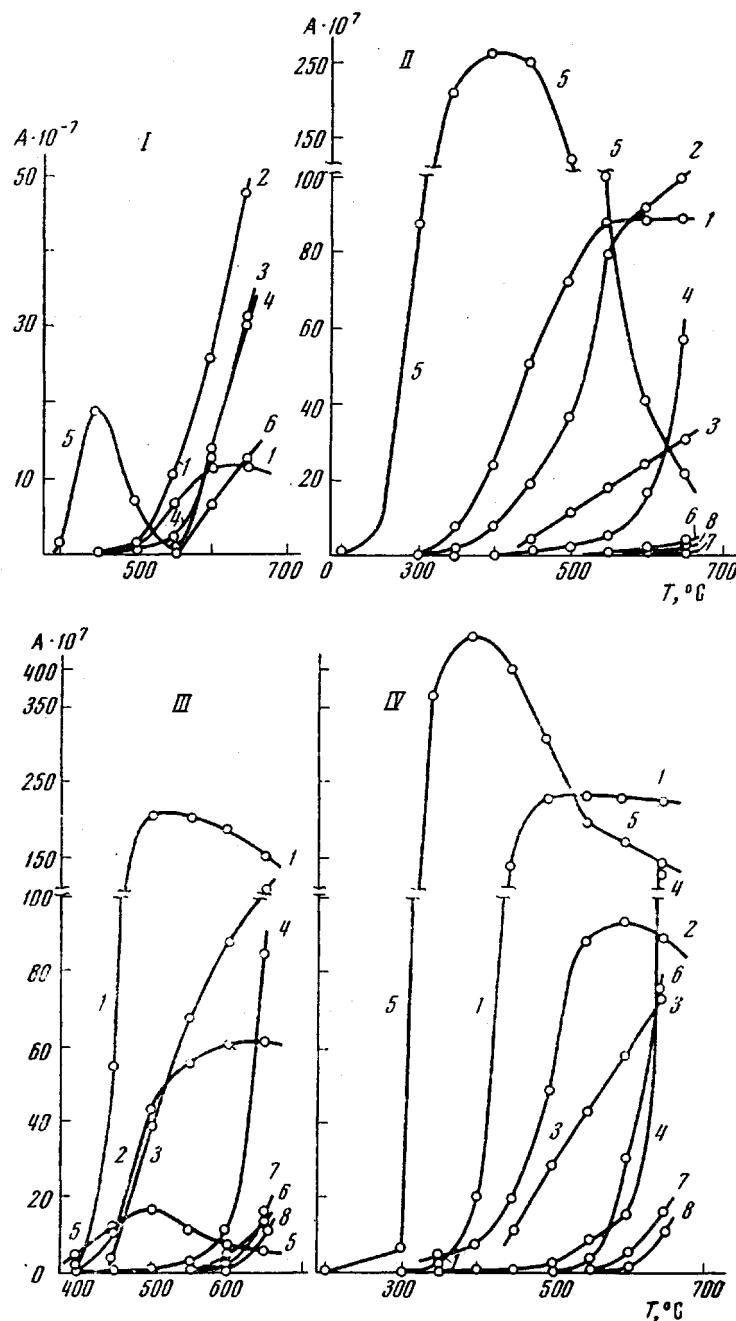
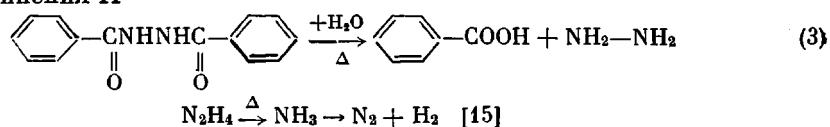


Рис. 1

Однако, как следует из сказанного выше, источником выделения азота могут быть и вторичные реакции гидролитического разложения — гидролиз соединения II



Как видно из рис. 2, гидразингидрат в условиях гидролиза модели I начинает распадаться на N_2 и H_2 уже при 200° . Наконец, не исключена

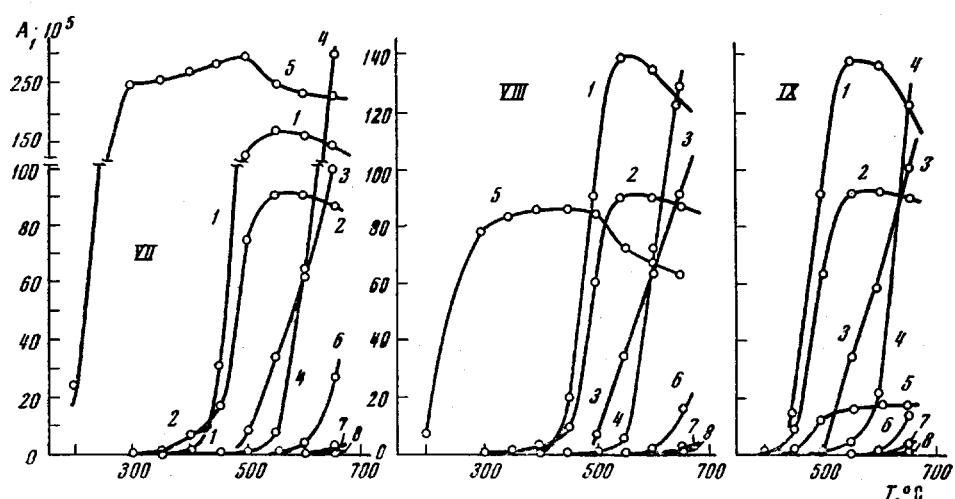
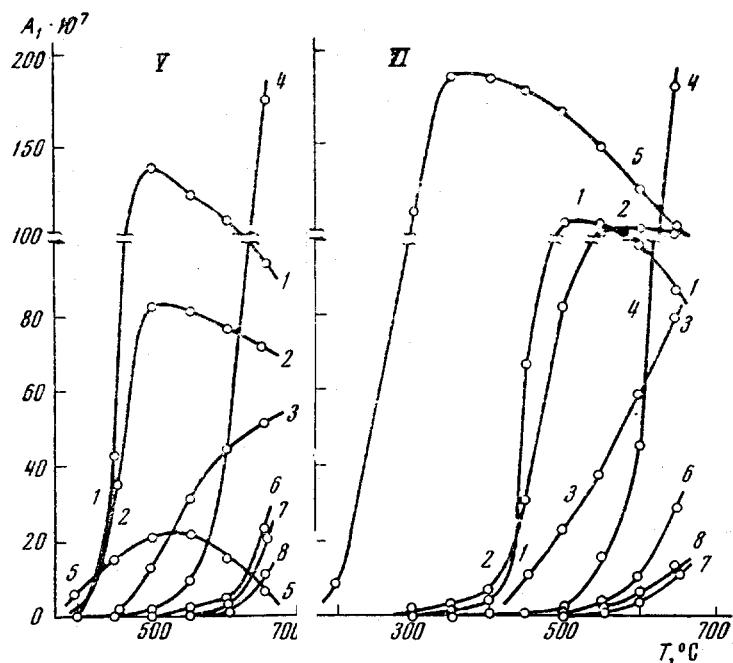
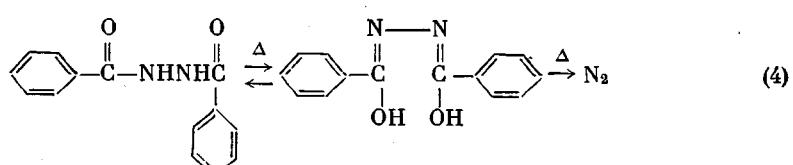


Рис. 1. Состав летучих продуктов пиролиза соединений I–IX:

1 — N_2 , 2 — CO_2 , 3 — CO , 4 — H_2O , 5 — CH_4 , 6 — этилен, 7 — этан; A — число молей летучих продуктов; время нагревания в атмосфере аргона при каждой температуре 8 мин., на веска 15 мг

возможность выделения N_2 из соединения II по схеме



Совершенно иная картина термического распада наблюдается для соединения II. В интервале температур 200–300° происходит лишь выделе-

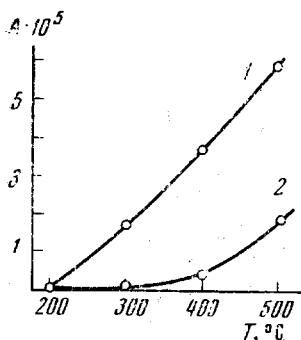


Рис. 2. Выделение азота (1) и водорода (2) при пиролизе гидразингидрата; время нагревания в атмосфере азота при каждой температуре 8 мин., объем пробы 15 мкл.

соединению I по термической устойчивости, а слабым, дефектным местом является гидразидная группировка, вызывающая течение побочных вторичных реакций при взаимодействии с образующейся водой.

Из сопоставления результатов пиролиза продуктов III–VI видно, что они близки к результатам, полученным для соединений I–II. Наблюдаются лишь некоторые смещения начала выделения продуктов пиролиза по температурам. Сдвиг интенсивного выделения воды для отдельных гидразидных моделей мы попытались связать с температурой плавления последних и, благодаря этому, предположить, что термическая циклодегидратация гидразидов в 1,3,4-оксадиазолы активно протекает лишь в расплаве.

Соединение	II	IV	VI
T, пл., °C	239–241	309–310	185–186
Temperatura начала интенсивного выделения воды, °C	250	310	200

Кроме того, для бис-оксадиазольных моделей III и V наблюдается сдвиг интенсивности выделения газообразных продуктов пиролиза по сравнению с моделью I в область более низких температур, что, вероятно, связано с уменьшением химической инертности соединений вследствие увеличения молекулярного веса, как это наблюдается для ряда линейных фениленов [6].

Поскольку одними из первых объектов исследования реакции твердофазной поликлоконденсации были полигидразиды, содержащие лактонный цикл [3–5], представлялось интересным оценить влияние лактонного цикла на их термическую устойчивость.

В случае модели V наблюдается несколько большее выделение CO₂ по сравнению с моделью III. Такое, хотя и незначительное, возрастание выделения CO₂, наблюдаемое при 425–450°, может быть связано с наличием лактонного цикла. Эти данные находятся в полном соответствии с результатами, полученными при термодеструкции поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в [14], где было сделано заключение о том, что основным источником CO₂ являются гидролитические процессы деструкции 1,3,4-оксадиазольного цикла, а разложение 1,3,4-оксадиазольного и лактонного цикла начинается примерно в одной области температур. Следовательно, наличие фталидного цикла в гидразидной цепи не может приводить к артефактам при исследовании кинетики поликлоконденсации вплоть до температур 400–425°.

ние воды, что позволяет судить об активном течении циклодегидратации, особенно при температурах, превышающих температуру плавления (239–241°). Однако выше 300° начинается течение вторичных реакций, сопровождаемых образованием CO₂, N₂ и продуктов, аналогичных представленным в реакциях (1), (3) и (4).

Возможность и глубина протекания этих реакций обусловлены конкурирующими фактами: кинетикой циклодегидратации и гидролитическим распадом гидразидных группировок дibenзоилгидразина, рассмотренными ранее. Дальнейший подъем температуры пиролиза приводит к выделению при 450° CO₂, появлению метана (550°), этана и этилена (650°), причем последние являются продуктами распада бензольных колец.

Проведенное сравнительное исследование показало, что соединение II значительно уступает соединению I по термической устойчивости, а слабым, дефектным местом является гидразидная группировка, вызывающая течение побочных вторичных реакций при взаимодействии с образующейся водой.

Из сопоставления результатов пиролиза продуктов III–VI видно, что они близки к результатам, полученным для соединений I–II. Наблюдаются лишь некоторые смещения начала выделения продуктов пиролиза по температурам. Сдвиг интенсивного выделения воды для отдельных гидразидных моделей мы попытались связать с температурой плавления последних и, благодаря этому, предположить, что термическая циклодегидратация гидразидов в 1,3,4-оксадиазолы активно протекает лишь в расплаве.

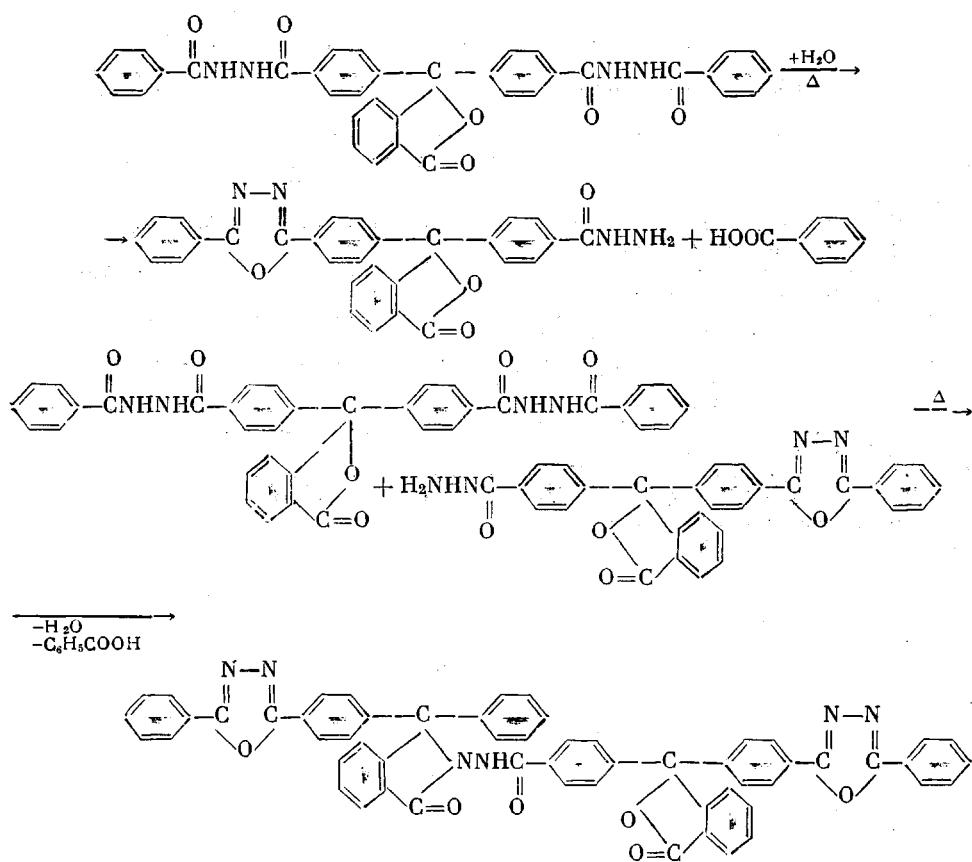
Соединение	II	IV	VI
T, пл., °C	239–241	309–310	185–186
Temperatura начала интенсивного выделения воды, °C	250	310	200

Кроме того, для бис-оксадиазольных моделей III и V наблюдается сдвиг интенсивности выделения газообразных продуктов пиролиза по сравнению с моделью I в область более низких температур, что, вероятно, связано с уменьшением химической инертности соединений вследствие увеличения молекулярного веса, как это наблюдается для ряда линейных фениленов [6].

Поскольку одними из первых объектов исследования реакции твердофазной поликлоконденсации были полигидразиды, содержащие лактонный цикл [3–5], представлялось интересным оценить влияние лактонного цикла на их термическую устойчивость.

В случае модели V наблюдается несколько большее выделение CO₂ по сравнению с моделью III. Такое, хотя и незначительное, возрастание выделения CO₂, наблюдаемое при 425–450°, может быть связано с наличием лактонного цикла. Эти данные находятся в полном соответствии с результатами, полученными при термодеструкции поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в [14], где было сделано заключение о том, что основным источником CO₂ являются гидролитические процессы деструкции 1,3,4-оксадиазольного цикла, а разложение 1,3,4-оксадиазольного и лактонного цикла начинается примерно в одной области температур. Следовательно, наличие фталидного цикла в гидразидной цепи не может приводить к артефактам при исследовании кинетики поликлоконденсации вплоть до температур 400–425°.

По-видимому, роль лактонного цикла проявляется иным образом. Из рис. 1 следует, что количество выделяющегося при пиролизе N_2 у соединения V при 500° больше, чем у соединения VI, хотя для модельных соединений I-II и III-IV, не содержащих лактонный цикл, соотношения были иные. По-видимому, в условиях подобных термических воздействий одновременно с гидролитическими процессами может протекать реакция по лактонному циклу, аналогичная наблюдавшей ранее при взаимодействии 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты с $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в полифосфорной кислоте [7]. Такая побочная реакция с участием лактонного цикла может быть представлена схемой



Таким образом, исследование термодеструкции гидразидных и 1,3,4-оксациазольных моделей показало, что при температурах ниже 400° процессы термической циклодегидратации не осложняются ни реакциями по лактонному циклу, ни реакциями гидролитического разложения 1,3,4-оксациазольного цикла. Однако наиболее уязвимыми, дефектными местами при осуществлении твердофазной поликликлодегидратации являются сами гидразидные фрагменты. Гидролитический распад гидразидных фрагментов, не успевших зациклизоваться в изотермических условиях при температурах выше 300° , приводит к распаду их согласно реакции (1) с выделением N_2 и CO_2 . Как видно из результатов пиролиза полигидразида VII и полимеров VIII-IX с различной степенью циклизации, с ее увеличением уменьшается количество выделяющейся воды, CO_2 и N_2 , а начало их выделения смешается в область более высоких температур. Следовательно, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод

о том, что исследования кинетики твердофазной полипиклоконденсации ароматических полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы, проведенные в [4], описывают эту реакцию достаточно корректно до $\sim 350^\circ$.

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

Поступила в редакцию
7 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А13, 1348, 1971.
2. Л. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
3. В. В. Коршак, Б. В. Локшиц, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., А11, 2077, 1969.
4. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Докл. АН СССР, 197, 597, 1971.
5. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. Л. Брагина, Высокомолек. соед., А14, 1036, 1972.
6. Н. А. Адррова, М. П. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 45.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
8. J. Curtiss, J. Koch, C. Bartells, J. Amer. Chem. Soc., 31, 420, 1909.
9. R. Stolle, J. prakt. Chem., 2, 157, 1904.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2721.
11. В. В. Родз, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русланов, Докл. АН СССР, 171, 355, 1966.
12. В. В. Родз, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русланов, Докл. АН СССР, 176, 1089, 1967.
13. J. L. Cotter, G. J. Knight, W. W. Wright, J. Gas Chromatogr., 5, 86, 1967.
14. В. В. Родз, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1509.
15. Л. Одрид, Б. Огг, Химия гидразина, Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 84.
16. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Д. Г. Вальковский, В. А. Хомутов, Высокомолек. соед., Б13, 695, 1971.