

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 1

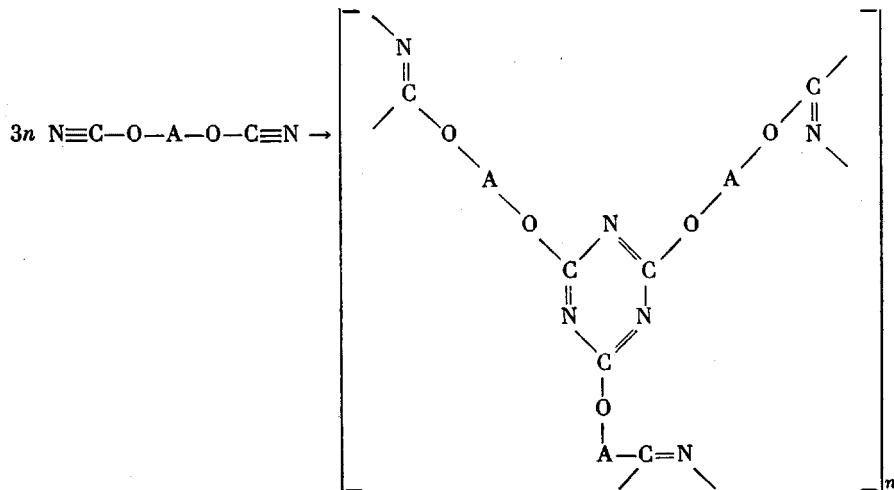
УДК 541.64 : 536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЦИАНАТОВ

*В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, А. В. Дмитренко,
А. Г. Пучин, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова*

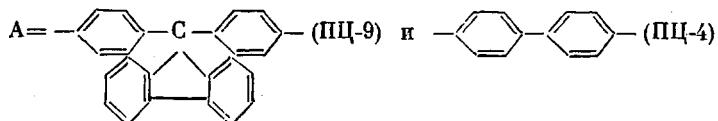
В широком диапазоне температур исследована термическая и термоокислительная деструкция полицианатов на основе 4,4'-дицианатодифенила (ПЦ-4) и 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена (ПЦ-9). Изучены кинетические закономерности разложения полицианатов на воздухе и в вакууме, определены константы скорости и эффективные энергии активации суммарного процесса разложения полимеров, а также процесса образования двуокиси углерода при деструкции в вакууме. Установлено, что присутствие влаги в полимерах оказывает существенное влияние на характер и глубину их разложения. Высказано предположение о том, что деструкция полицианатов начинается с гидролитического расщепления эфирной связи и сопровождается последующим распадом триазинового цикла как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизму.

Настоящая работа посвящена изучению термической и термоокислительной деструкции полицианатов, полученных поликиклотримеризацией дициановых эфиров бисфенолов по схеме

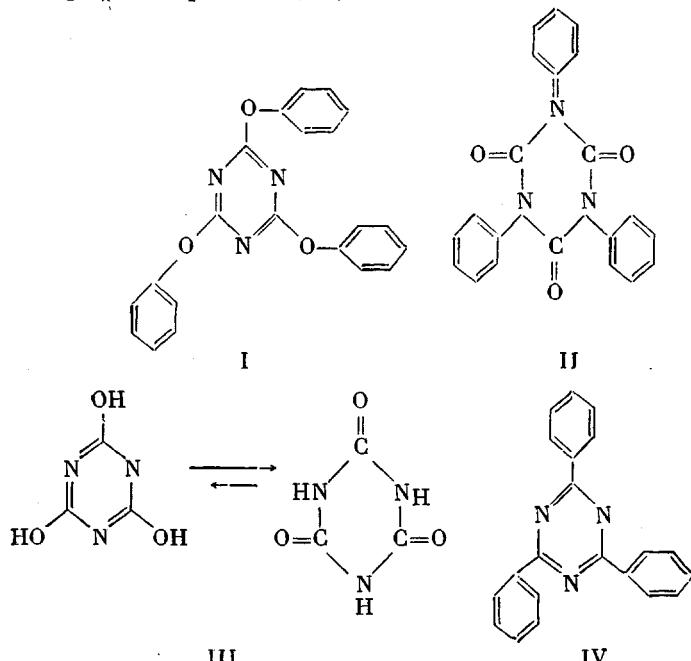


Высокая селективность реакции поликиклотримеризации групп NCO исходных арилцианатов и степень завершенности полимеризации, равная 98–99 %, приводят к образованию частосетчатых полимеров с регулярной структурой. Это в свою очередь способствует наличию у полицианатов повышенных физико-механических показателей, наряду с теплостойкостью, близкой к температуре разложения, и ряда других ценных свойств [1].

В качестве объектов исследования нами были взяты полицианаты, у которых



Кроме того, для углубленного понимания процессов, происходящих при деструкции полицианатов, была изучена деструкция модельных соединений трифенилцианурата (I), трифенилизоцианурата (II), циануровой кислоты (III) и трифенилтриазина (IV)



Экспериментальная часть

Исходные вещества. 4,4'-Дицианатодифенил с т. пл. 132–133° (литературные данные [2] 131°) и 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорен с т. пл. 162–163° (литературные данные [3] 162,5–163°) синтезировали ацилированием соответствующих бисфенолов хлорцианом в присутствии триэтиламина ранее описанным способом [3].

Модельные соединения были получены тримеризацией соответствующих соединений по известным методикам и имели следующие характеристики.

Трифенилцианурат – т. пл. 237–238,5° (литературные данные [4] 235–236°). Трифенилизоцианурат – т. пл. 284° (литературные данные [5] 285°). Трифенилтриазин – т. пл. 237–238° (литературные данные [6] 232°). Циануровую кислоту очищали кипячением с пятикратным количеством 10%-ной соляной кислоты с последующей кристаллизацией из воды и высушивали при 120° до постоянного веса.

Полимеры ПЦ-4 и ПЦ-9 получали блочной полимеризацией соответствующих цианатов в атмосфере аргона. Предварительно ампулы с цианатами вакуумировали при $1 \cdot 10^{-5}$ мм, заполняли аргоном и термостатировали по следующему режиму: 165° – 3 часа, 200° – 3 часа и 250° – 4 часа. Затем тонко измельченные образцы полицианатов экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 час. и сушили в вакууме при 80–100° до постоянного веса. Содержание воды в высущенных образцах не превышало 0,6% по Фишеру.

Термическую деструкцию полимеров изучали на тонкодисперсных порошках в диапазоне температур от 350 до 600° в течение 1 часа при каждой температуре на установке, позволяющей проводить опыты в вакууме 10^{-3} мм с анализом продуктов распада на хроматографе.

Для исследования продуктов деструкции модельных соединений была использована ампульная методика. Газообразные продукты разложения модельных соединений анализировали на хроматографе, а низкомолекулярные – разделяли фракционной вязкогонкой в вакууме. Деструкцию полимеров на воздухе проводили на весах непрерывного взвешивания.

Результаты и их обсуждение

Термогравиметрический анализ ПЦ-9 и ПЦ-4 показал, что характер разложения обоих полимеров однотипен, однако полицианат ПЦ-4 начинает разлагаться на 30—40° ниже, чем ПЦ-9 (рис. 1). Этот факт, вероятно, обусловлен тем, что ПЦ-9 содержит в своей цепи объемистые боковые группировки, которые на первой стадии деструкции экранируют его «слабые» связи.

Сравнительное исследование кинетических закономерностей термоокислительной деструкции полимеров ПЦ-9 и ПЦ-4 показало, что полицианат ПЦ-9 при прогревании в течение 1 часа на воздухе не теряет в весе вплоть до 350°, а ПЦ-4 — до 300°; при 450—500° протекает их глубокое разложение (рис. 2).

Вычисленные на основании кинетических данных значения эффективных энергий активации — 33 и 27 ккал/моль для ПЦ-9 и ПЦ-4 соответственно (рис. 3) — показывают, что полицианат на основе 4,4'-дицианатодифенила термически менее устойчив.

Более подробно было проведено изучение процессов деструкции в вакууме в диапазоне температур 300—600°.

Как показали исследования, рассматриваемые полимеры практически не теряют в весе при прогревании в вакууме в течение 1 часа вплоть до 350°. При более высоких температурах наступает их глубокое разложение, сопровождающееся выделением твердых и жидкых низкомолекулярных веществ, а также газообразных продуктов деструкции (табл. 1).

При исследовании низкомолекулярных продуктов деструкции было установлено, что они состоят главным образом из соединений, содержащих

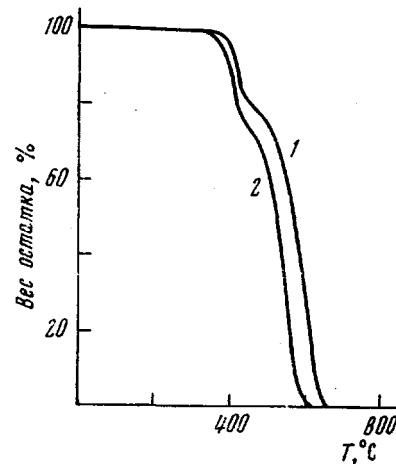


Рис. 1. ДТА полицианатов ПЦ-9 (1) и ПЦ-4 (2) на воздухе. Скорость подъема температуры 4,5 град/мин

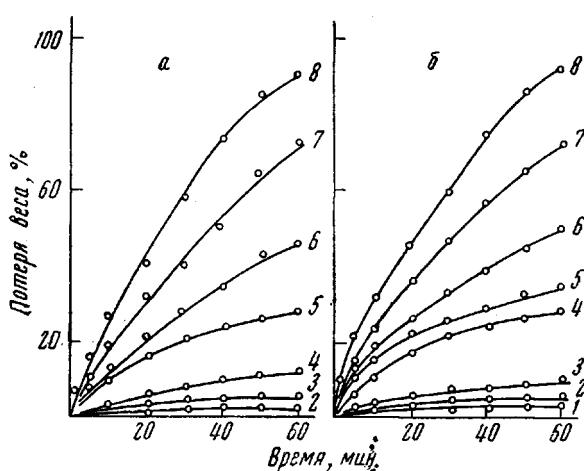


Рис. 2. Кинетические кривые термоокисления ПЦ-9 (а) и ПЦ-4 (б) при температурах 325 (1), 350 (2), 375 (3), 400 (4), 425 (5), 450 (6), 475 (7) и 500° (8)

триазиновый цикл (циануровая кислота, ее фениловые эфиры), фенола и бисфенолов. Кроме того, были обнаружены бензол, дифенил (в случае ПЦ-4) и флуорен (в случае ПЦ-9).

Из данных табл. 1 видно, что количество низкомолекулярных продуктов распада полицианатов с повышением температуры выше 400° быстро возрастает. В этом же температурном интервале происходит заметное выделение газообразных продуктов деструкции, основными из которых являются окислы углерода.

Исследование кинетических закономерностей образования CO₂ показало, что этот процесс в основном заканчивается в течение первых 15–20 мин. нагревания (рис. 4) и протекает как реакция первого порядка.

Величины эффективных энергий активации, вычисленные для процессов, проходящих в течение первых 15 мин., составляют 26 и 23 ккал/моль для ПЦ-9 и ПЦ-4 соответственно.

Сравнительно низкие величины эффективной энергии активации позволяют полагать, что образование CO₂ в процессе термической деструкции полимеров связано с гетеролитическими реакциями их распада.

Специальными опытами было показано,

что вода оказывает существенное влияние на характер и глубину разложения исследуемых полимеров (табл. 1, рис. 5). В присутствии воды резко увеличивается количество CO и особенно CO₂.

Склонность полицианатов к ионным реакциям довольно четко проявляется в области 350–450°. С появлением радикальных процессов распада, которые в заметной степени начинают развиваться выше 450°, доля гидро-

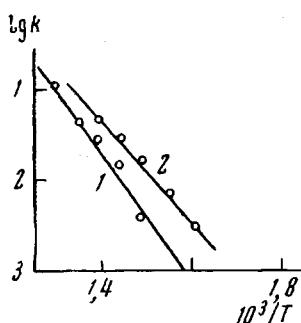


Рис. 3. Зависимость логарифмов констант скоростей разложения ПЦ-4 (1) и ПЦ-9 (2) на воздухе от обратной температуры

Таблица 1

Состав газообразных продуктов разложения ПЦ-9 и ПЦ-4 *

Полицианат	$T, ^\circ C$	Метод проведения деструкции **	Общие потери веса, %	Количество низкомолекулярных веществ, вес. %	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль			
					общее количество, вес. %	CO ₂	CO	H ₂
ПЦ-9	350	а	1,28	1,06	0,22	0,032	Не обнаружено	—
	350	б	2,82	—	2,82	0,256	»	—
	400	а	3,68	1,39	2,29	0,201	»	—
	400	б	9,20	5,05	4,15	0,377	»	Следы
	450	а	8,10	3,26	4,84	0,426	0,020	0,007
	450	б	14,20	8,16	6,04	0,526	0,033	0,022
	500	а	16,40	9,75	6,65	0,589	0,024	0,016
	500	б	18,60	11,56	7,04	0,616	0,033	0,025
	600	а	20,50	14,97	5,53	0,363	0,155	0,870
	600	б	28,40	21,39	7,01	0,500	0,207	0,086
ПЦ-4	350	а	3,53	2,97	0,56	0,030	Следы	Следы
	350	б	6,75	2,24	4,51	0,241	»	»
	400	а	12,03	7,53	4,50	0,242	»	»
	400	б	15,07	7,37	7,70	0,414	»	»
	450	а	19,52	11,03	8,49	0,455	»	0,001
	450	б	22,52	12,07	10,45	0,561	»	0,001
	500	а	25,50	16,35	9,15	0,477	0,022	0,005
	500	б	27,10	14,30	12,80	0,646	0,059	0,004
ПЦ-4	600	а	30,02	22,55	7,47	0,376	0,036	0,042
	600	б	31,40	20,25	11,15	0,546	0,072	0,106

* Разложение в вакууме в течение 1 часа.

** а — образцы, высушенные в вакууме при 80–100°; б — деструкцию полимеров проводили в атмосфере, насыщенной парами воды.

литического разложения несколько понижается. Однако, как видно из данных табл. 1, гидролитическое разложение полимеров протекает во всем исследованном интервале температур.

Наличие в продуктах распада полицианатов заметных количеств фенола и бисфенола свидетельствует о том, что эфирная связь в данных условиях является «слабой» связью.

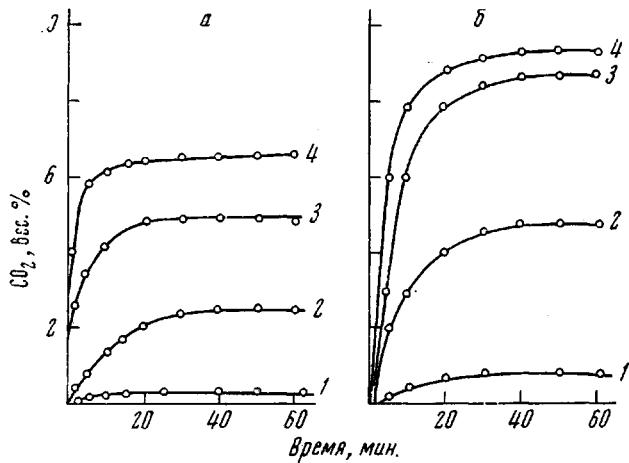


Рис. 4. Кинетические кривые образования CO_2 при деструкции ПЦ-9 (а) и ПЦ-4 (б) в вакууме при температурах 350 (1), 400 (2), 450 (3), 500° (4)

Пиролизованные остатки полимеров, по данным элементного анализа, с ростом температуры деструкции меняют свой химический состав (рис. 6): с ростом температуры происходит постепенное увеличение содержания углерода, небольшое уменьшение количества азота и резкое понижение содержания кислорода.

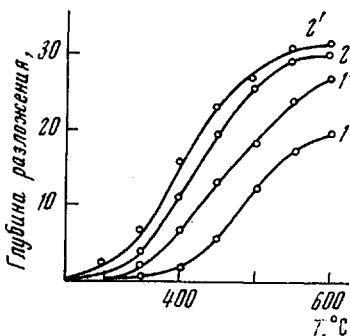


Рис. 5

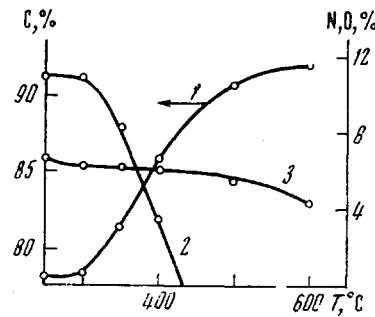


Рис. 6

Рис. 5. Глубина разложения ПЦ-9 (1, 1') и ПЦ-4 (2, 2') при различных температурах в течение 1 часа в зависимости от условий проведения деструкции. Здесь и на рис. 6 образцы высушены в вакууме при 80–100° (1, 2); термодеструкция в атмосфере, насыщенной парами воды (1', 2')

Рис. 6. Изменение элементного состава пиролизованного остатка ПЦ-9 за 1 час в вакууме: 1 – С; 2 – О; 3 – Н

Исследование пиролизованных остатков полимеров методом ИК-спектроскопии показало, что интенсивность полос поглощения в областях 1530–1570 и 1380–1370 cm^{-1} , характерных для симм-триазинового цикла полицианатов [1], не изменяется вплоть до 350°. Выше этой температуры наблюдается заметное уменьшение интенсивности как этих полос, так и полос поглощения в области 1235–1160 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям эфирной связи С—О—С [1].

Таблица 2

Состав газообразных продуктов разложения трифенилцианурата и циануровой кислоты

T, °C	Метод проведения деструкции *	Газообразные продукты деструкции, моль/моль					
		трифенилцианурат			циануровая кислота		
		CO ₂	CO	H ₂	CO ₂	CO	H ₂
350	а	0,035	Не обнаружено				
	б	0,575	Следы		1,30	Следы	
400	а	0,550	0,017	—	0,01	Следы	
	б	0,867	Следы		1,17	—	
450	а	0,585	0,076	0,003	0,10	—	
	б	0,930	0,039	0,004	1,10	—	
500	а	0,873	0,103	0,04	0,14	—	
	б	0,964	0,018	0,019	1,07	—	

* а — образцы высушены в вакууме при 80—100°; б — образцы содержали 50—60 вес.% воды.

Таблица 3

Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов разложения трифенилцианурата

Продукты разложения	Количество продуктов разложения, мол. %		Продукты разложения	Количество продуктов разложения, мол. %	
	400°, 40 мин.	443°, 20 мин.		400°, 40 мин.	443°, 20 мин.
Фенол	0,3	0,5	HCN	0,1	0,6
Бензол	0,3	0,7	Вода	0,4	0,3
CO ₂	87,6	83,9	H ₂	1,0	2,6
CO	10,3	11,4	Бензонитрил	—	Следы

Вместе с тем в спектрах образцов, пиролизованных при 400—450°, появляется полоса 1620 cm^{-1} , характерная для сопряженных связей $-\text{C}=\text{N}-$ [7—9], а также полоса 1730 cm^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной группы изоциануратного цикла [10]. Следует отметить, что интенсивность первой полосы с увеличением температуры деструкции вплоть до 600° возрастает, а интенсивность полосы 1730 cm^{-1} сначала возрастает, а затем при 500° эта полоса исчезает совсем. Данные ИК-спектроскопии достаточно хорошо коррелируются с результатами элементного анализа, а также с составом продуктов разложения.

Поскольку исследованные полицианаты являются высокоструктурированными системами, которые, несомненно, содержат в своем составе «дефектные» фрагменты, то для выяснения механизма разложения нами была исследована также деструкция трифенилцианурата — соединения, моделирующего основные связи трехмерной структуры полимера.

Результаты исследования деструкции этого соединения хроматографическим (табл. 2) и масс-спектрометрическим (табл. 3) методами показали, что так же, как и в случае полимеров ПЦ-9 и ПЦ-4, основными продуктами разложения являются окислы углерода, фенол и циануровая кислота.

Оказалось также, что на характер распада трифенилцианурата оказывает заметное влияние вода. В присутствии избытка воды резко увеличивается скорость образования CO₂. Последнее обстоятельство приводит к заметному снижению общего количества окиси углерода (табл. 2).

Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что окислы углерода образуются из одного и того же источника, которым, по всей вероятности, является триазиновый цикл.

Для сравнения термической устойчивости различных производных триазина мы исследовали термическую деструкцию трифенилизоцианурата, трифенилтриазина и циануровой кислоты. Трифенил-симм-триазин является термически устойчивым соединением: до 500° CO, CO₂ и H₂ в летучих продуктах деструкции не обнаружены. В случае трифенилизоцианурата только при 400° обнаружаются следы CO и H₂, а при 500° выделяются 0,15—0,21 моля/моль CO₂ и следы CO и H₂. Как видно из табл. 2, циануровая кислота также является термически устойчивым соединением. Однако если изменение условий деструкции (присутствие воды при высоких температурах) не оказывает по существу никакого влияния на температурные пределы устойчивости трифенилизоцианурата и трифенилтриазина, то циануровая кислота оказалась весьма неустойчивой к реакциям высокотемпературного гидролиза (табл. 2).

Полученные данные позволяют предположить, что первоначальной стадией разложения полицианатов является гидролитическое разложение эфирной связи, в результате которого образуются фенол и производные циануровой кислоты. А поскольку циануровая кислота гидролитически неустойчива, это и приводит к образованию значительного количества CO₂.



Следует отметить, что эффект гидролиза эфирной связи на ранних стадиях может быть несколько подавлен введением в цепь полицианатов объемистых боковых группировок.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Докл. АН СССР, 202, 350, 1972.
2. E. Grigat, R. Rütter, Бельг. пат. 643627, 1964; Chem. Abstrs., 63, 16276d, 1965.
3. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
4. F. Schaefer, J. Thurston, L. Dudley, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2930, 1951.
5. G. J. Gones, N. G. Savill, J. Chem. Soc., 1957, 4392.
6. A. H. Cook, D. G. Gones, J. Chem. Soc., 1941, 278.
7. О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 336, 1967.
8. Я. М. Пашкин, В. А. Александрова, А. Ф. Лунин, Т. А. Писаренко, Докл. АН СССР, 184, 863, 1969.
9. Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., Б11, 792, 1969.
10. Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Высокомолек. соед., Б11, 828, 1969.