

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИАРИЛЕНАМИНОВ

*Н. Д. Байкина, Р. С. Балакирева, В. В. Копылов,
Е. В. Кузнецов, А. Н. Праведников, С. Н. Степин*

Замена *n*-фениленового ядра на *m*-фениленовое в полиариленаминах, введение в полимерную цепь гетероатомов и повышение температуры синтеза в пределах от 200 до 300° ведут к уменьшению стабильности, а обработка полимера Al₂O₃ и выделение фракции с узким МВР повышают термостойкость вплоть до частичной автостабилизации. В большинстве исследованных случаев наблюдали многостадийность процесса термодеструкции полиариленаминов; кажущаяся энергия активации первой стадии изменяется в пределах от 14 до 40 ккал/моль в зависимости от структуры и способа получения полимера. Этот факт, а также относительное постоянство максимумов экзотерм позволяют полагать, что лимитирующим моментом в термодеструкции исследованных полимеров являются разрыв связей C—N в главной цепи.

Ароматические полиамины и полиимины в последние годы привлекли внимание ряда исследователей как своей высокой термостойкостью, так и некоторыми интересными электрофизическими свойствами. Несмотря на сравнительно большое число работ по синтезу и исследованию электрофизическими свойств полимеров этого класса [1–5], изучение их термической стабильности ограничивалось лишь бруттооценкой.

Ланкастер с сотр. [6] показали, что термодеструкция поли-*n*-фениленамина с молекулярным весом около 600 на воздухе начинается при 250° с быстрой убылью веса до 40% в области 350–450° и последующей стабилизацией остатка. Процесс термодеструкции продуктов окислительного полисочетания ди- и трифениламина на

Таблица 1
Условия синтеза и основные свойства полимеров

Образец, №	Мономеры *	T, °C	Время, часы	Выход, %	$\eta_{1g}^{0.5}$ (0,5%-ный раствор в ДМФА, 25°)	Примечания
1	ГХ + ПФДА	300	4	82,0	0,094	—
2	»	260	4	84,0	0,110	10%-ная суспензия в цетане
3	»	240	4	80,0	0,07	—
4	»	220	4	71,5	0,065	—
5	»	250	4	86,0	0,094	20%-ный раствор в ДФО в присутствии 1% ПТСК
6	ГХ + ДАДФО	240	10	72,0	0,02	—
7	ГХ + ДАДФС	220	10	87,0	0,29	—
8	ГХ + бензидин	240	10	68,0	0,18	—
9	ПФДА	280	4		0,083	В присутствии 1% НI
10	ПХА	220	4		0,077	В присутствии 1% Cu
11	ПФДА + ДИБ	220	4		0,04	В присутствии 1% Cu
12	МФДА + РЦ	220	6		0,07–0,10	—
13	МФДА	250	3		0,05–0,07	В присутствии HCl
14	МФДА	280	3		0,09–0,12	В присутствии 1% НI

* ГХ — гидрохинон, ПФДА — *n*-фенилендиамин, ДАДФО — 4,4'-диаминодифенилоксид, ДАДФС — 4,4'-диаминодифенилсульфид, ПХА — *n*-хлоранилин, ДИБ — *n*-диодбензол, МФДА — *m*-фенилендиамин, РЦ — реорцин, ПТСК — *n*-толуолсульфокислота, ДФО — дифенилоксид.

воздухе идет в области температур 300–500° с E_a от 24,6 до 44,4 ккал/моль [7]. Для продуктов сополиконденсации гидрохинона и 4,4'-диоксидифенила с *n*-фенилендиамином и бензидином показано, что потери веса в изотермических условиях в течение 1 часа при 320° не превышают 10% [8]. При замене диаминной компоненты на 4,4'-диаминодифенилметан, 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан или 4,4'-диаминодифенилсульфон термостойкость полученных полимеров повысилась: весовые потери за 1 час при 400° не превышали 5% [2]. Замена диоксидифенила на фенолфталеин повышает стабильность полимера, а введение алкильных групп в обрамление полимерной цепи, хотя и улучшает механические свойства продуктов, отрицательно сказывается на его термостойкости [9]. Динамический термогравиметрический анализ серии продуктов поликонденсации галогенанилинов с молекулярными весами от 300 до 3800 на воздухе показал, что эти соединения претерпевают деструкцию в интервале температур 400–550° [10].

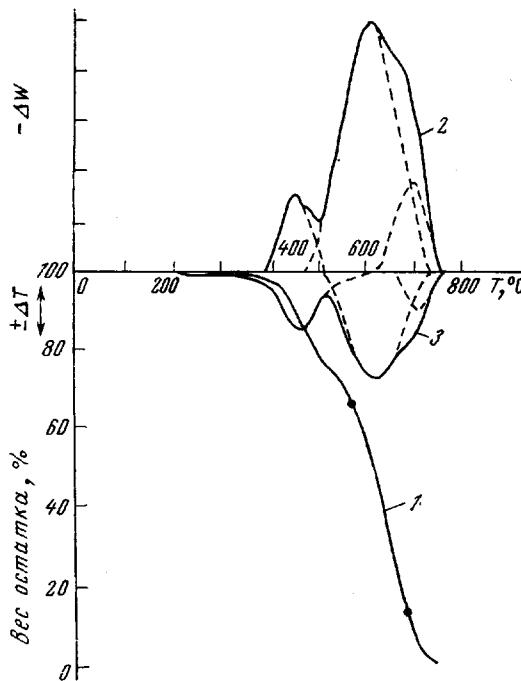


Рис. 1. Типичная дериватограмма для поли-*m*-фениленамина (программированный режим нагрева, 6 град/мин): 1 – кривая ТГА, 2 – ДТГ, 3 – ДТА

условиях. Энергии активации рассчитывали, исходя из обобщенного уравнения Аррениуса [12], в допущении, что $f(w)$ аппроксимируется первой степенью w , как это делалось в работах [6, 7]. Правомерность такой аппроксимации подтверждена нами экспериментально совпадением значений E_a , рассчитанных по данным деструкции образцов 4 и 12 (табл. 1) в условиях программируемого и изотермического нагрева. Расчет по данным изотермической термогравиметрии, результаты которой представлены на рис. 1, дал для начальной стадии процесса деструкции $E_a=20,3$ для образца 4 и 14,0 ккал/моль для образца 12. Расчет по кривым термодеструкции в программированном режиме дал $E_a=19,0$ –21,1 для образца 4 и 13,5–14,2 ккал/моль для образца 12. Порядок реакции, оцененный по методу [13], в последнем случае был равен 0,98.

Расчеты по точкам перегиба кривой ТГ, рекомендованные в [14], в большинстве исследованных нами случаев неприменимы из-за многостадийности процесса деструкции. Однако в отдельных простых случаях они были использованы нами в качестве контрольных; полученные результаты хорошо согласуются. В частности, для образца поли-*m*-фениленамина расчет по [3] дает $E_a=30,0$ ккал/моль при $n=1$, а по [14] – 32,1 ккал/моль при $n=1$.

В качестве критериев относительной термостойкости использовали форму кривой термогравиметрии; температуру, соответствующую точке отклонения термогравиметрической кривой от горизонтали T_0 , температуры, при которых весовые потери достигали 1 или 5% T_1 или T_5 , и кажущуюся энергию активации процесса E_a , рассчитанную как описано выше.

Поскольку, как показал эксперимент, процессы термодеструкции почти всех исследованных полиаминов многостадийны, а интегральные кривые в большинстве случаев не позволяли произвести выделение отдельных стадий, для такого выделения было использовано графическое деление пиков на кривых ДТГ и ДТА, как по-

Данная работа посвящена сравнительному изучению термостойкости полиариленаминов и иминов в зависимости от строения элементарного звена, метода и условий синтеза и некоторых способов дополнительной обработки полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Исследованные полимеры синтезировали по методикам [2, 3, 11].

Условия проведения реакций поликонденсации и основные свойства продуктов приведены в табл. 1.

Термостойкость полученных полимеров изучали на дериватографе фирмы «МОМ» при скорости нагревания на воздухе 6 град/мин или в изотермических

казано на рис. 1 для образца 12. Полученные при этом пики кривых ДТГ и ДТА также были использованы для расчета E_a методом интегрирования по площади, а вычисленные значения сопоставляли с рассчитанными по кривой ТГ. Как правило, отклонения не превышали 5%. Приводимые в данной статье значения E_a представляют собой средние из полученных всеми тремя методами.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов исследовали влияние температуры проведения процесса сополиконденсации гидрохинона с *n*-фенилендиамином на термостойкость продукта. Результаты, приведенные на рис. 3, *a*, свидетельствуют о том, что наименьшей термостойкостью обладает полимер, полу-

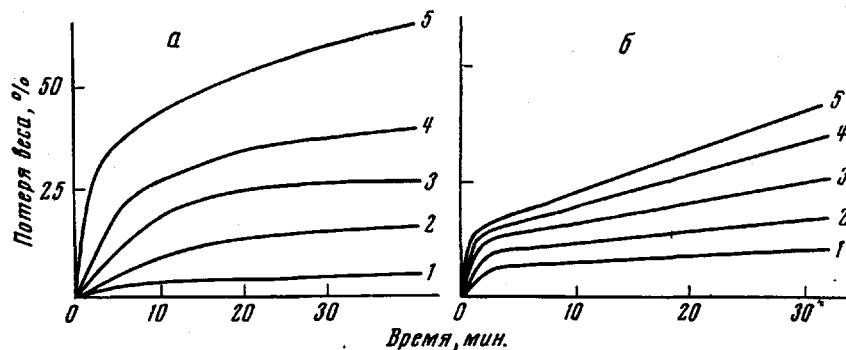


Рис. 2. Потеря веса поли-*n*- (*a*) и поли-*m*-фенилендiamинами (*b*) при изотермическом нагревании на воздухе:
a: 1 — 300, 2 — 385, 3 — 420, 4 — 450, 5 — 500; *b*: 1 — 380, 2 — 420, 3 — 460, 4 — 480,
5 — 500

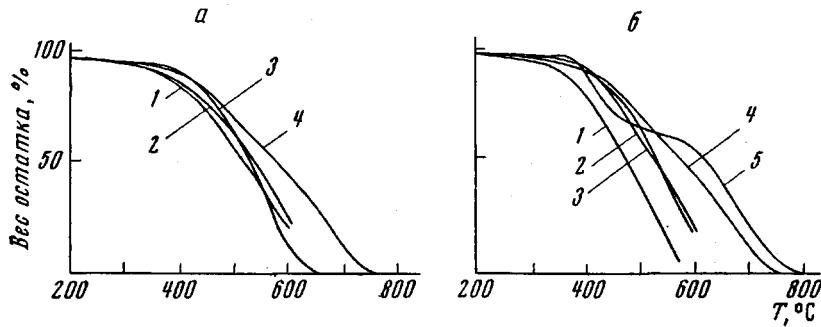


Рис. 3. Кривые ТГА поли-*n*-фенилендiamинов при нагревании на воздухе со скоростью 6 град/мин:

a — полимер получен из гидрохинона и *n*-фенилендиамина в расплаве при 300 (1); 260 (2), 240 (3) и 220 (4); *b*: 1 — из ГХ и ПФДА в ДФО в присутствии ПТСК; 2 — из ПФДА в присутствии НІ; 3 — из ПХА; 4 — из ГХ и ПФДА; 5 — из ПФДА и ДИБ

ченный при 300°. Для него $T_b=240^\circ$, $T_s=336^\circ$, для процесса, идущего в интервале температур 320–600, $E_a=14,7$ ккал/моль. Процесс термодеструкции сопровождается экзотермическими эффектами с максимумами при 400 и 550°. Поскольку температура начала деструкции этого образца оказалась ниже, чем температура его синтеза, очевидно, что деструкция полимера начинается уже в процессе его получения, и термогравиметрические исследования проводили, таким образом, на уже частично разложившемся образце.

В случае проведения процесса сополиконденсации в суспензии в цетане при 260° термостойкость продукта несколько повышается. Хотя у этого полимера низкая T_b (200°), тем не менее $T_s=348^\circ$ и почти вся кривая ТГА расположена правее предыдущей. Для процесса, идущего в интервале

340–380°, $E_a=25,7$ ккал/моль; 320–520° – 10,7 ккал/моль. Максимумы экзотерм расположены при 360 и 560°.

Несколько отличается форма кривой ТГА полимера, синтезированного при 240° в расплаве. Более стабильный вначале ($T_n=300$, $T_s=388$ °), этот полимер после 440° разлагается очень быстро, что приводит к высокому значению кажущейся $E_a=38,2$ ккал/моль в интервале 360–440° и 18,2 ккал/моль в интервале 440–600°. Однако ДТА показывает максимумы экзотерм такие же, как в предыдущем случае.

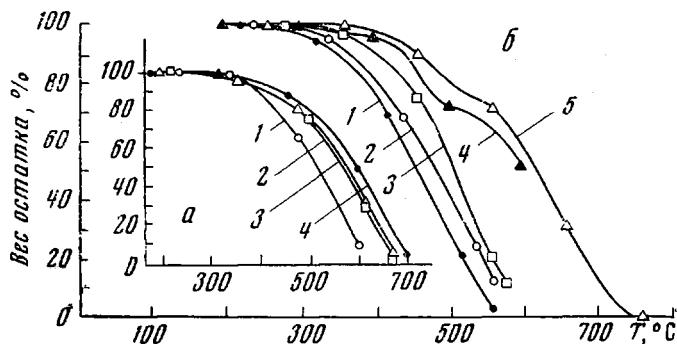


Рис. 4. Кривые ТГА поли-*m*-фениленаминов при нагревании на воздухе со скоростью 6 град/мин:

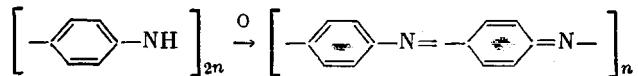
a: фракции из МФДА и РЦ: 1 — гель-фракция, 2, 3 — $\eta_{D_4}=0,1$; 4 — $\eta_{D_4}=0,06$ дЛ/г; 5: 1 — из МФДА+РЦ, 2 — из МФДА в присутствии HCl, 3 — из МФДА в присутствии NH₃, 4 — узкая фракция 2, 5 — узкая фракция 1

Полимер, синтезированный при 220°, имеет $T_n=180$ °, $T_s=370$ °, $E_a=23$ ккал/моль от 310 до 500° и 19 ккал/моль от 560 до 740°, пики экзотерм при 230, 360, 560 и 640°. Наличие пика экзотермы при 230° и низкое значение T_n обусловлено, по-видимому, присутствием в полимере незначительного количества олигомеров.

В целом результаты этой серии показывают, что повышение температуры синтеза полимера приводит к понижению его термостойкости. Этот результат кажется неожиданным, поскольку молекулярные веса исследованных полимеров, судя по их вязкостям, увеличиваются с повышением температуры синтеза. Обнаруженному явлению можно дать два различных объяснения. Во-первых, как отмечалось выше, в ходе синтеза, наряду с ростом полимерной цепи, в полимере происходят некоторые деструктивные процессы, значимость которых возрастает с повышением температуры синтеза, и изучение термостойкости, таким образом, ведется на предструктурированном полимере.

Во-вторых, окисление концевых гидроксильных и аминогрупп на ранних стадиях деструкции приводит к образованию более стабильных хиноструктур. Эта гипотеза объясняет и наблюдавшиеся ранее эффекты автостабилизации полимеров этого типа с наименьшим из исследованных молекулярным весом [6].

Кроме того, известно, что под действием окислителей не только концевые группы, но и сама полифениленаминная цепь способна переходить в хиноиминную структуру по схеме



Данные элементного анализа исследованных полимеров показали соотношение С : Н, близкое к 6 : 4,5, что свидетельствует о присутствии в полимерной цепи звеньев обоих типов. О том же свидетельствует наличие в ИК-спектрах этих полимеров полос поглощения в области 1640 (связь

$C=N$) и при 3430 см^{-1} (вторичная группа NH). С другой стороны, известно, что полиариленимины обладают специфической термостойкостью, отличающейся от стойкости аминов [15]. Поэтому возможно также, что наблюдалась зависимость между условиями синтеза и термостойкостью связана с различным соотношением амино- и иминозвеньев.

Влияние метода синтеза поли-*n*-фениленамина на его термостойкость показано на рис. 3, б. Кривая 1 относится к полимеру, синтезированному из гидрохинона и *n*-фенилендиамина в кипящем дифениловом эфире в присутствии катализитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. Очевидно, что этот полимер обладает наименьшей термостойкостью в исследованной серии. Для него $T_a=200^\circ$, $T_5=336^\circ$, $E_a=15 \text{ ккал/моль}$ в интервале $260-520^\circ$ и 8 ккал/моль $520-600^\circ$.

Почти одинакова, по данным ТГА, термостойкость поли-*n*-фениленаминов, синтезированных поликонденсацией *n*-фенилендиамина в присутствии иодистого водорода и *n*-хлоранилина в присутствии порошка меди. У первого из этих полимеров $T_a=280^\circ$, $T_5=378^\circ$, $E_a=-15,7$ при $300-500^\circ$ и 27 ккал/моль при $500-600^\circ$; максимум экзотерм при 480 и 600° . У второго — $T_a=320^\circ$, $T_5=386^\circ$, $E_a=14,7$ при $320-420^\circ$ и 17 ккал/моль при $420-600^\circ$, максимум экзотермы при 520° .

Почти такая же в начальной стадии, но более высокая при повышенных температурах термостойкость у продукта сополиконденсации гидрохинона с *n*-фенилендиамином. Количественные характеристики приведены выше.

В целом у описанных четырех полимеров кривые ТГА S-образные, с одним нечетко выраженным перегибом. Кривая для продукта сополиконденсации *n*-фенилендиамина с *n*-диодбензолом резко отличается от остальных явно выраженной двухстадийностью с плато стабилизации в области $480-530^\circ$. Параметры первой стадии ($T_a=280^\circ$, $T_1=360^\circ$, $E_a=31,7 \text{ ккал/моль}$ в интервале $340-480^\circ$, первый пик экзотермы 460°) и второй стадии термодеструкции ($E_a=50,8 \text{ ккал/моль}$ в интервале $550-760^\circ$, второй пик экзотермы 630°) также существенно отличаются от соответствующих параметров других полимеров этой серии. Наиболее вероятно, что эти отличия, особенно на второй стадии, обусловлены разветвлениями полимерной цепи и наличием в структуре макромолекулы большого числа трифениламинных звеньев, о существовании которых упоминается в работе [16].

В целом эта серия опытов свидетельствует о том, что термостойкость поли-*n*-фениленаминов в значительной мере зависит от метода их синтеза, и что данные, полученные на образцах, синтезированных разными методами, как правило, несопоставимы. Можно в общем случае лишь говорить о полосе термостойкости, свойственной полимерам ариленаминного строения. С этой точки зрения представлялось интересным проверить, как влияют замена 1,4-фениленового ядра на 1,3-фениленовое и введение гетероатомов в полимерную цепь на термостойкость этих полимеров.

Исследование влияния метода синтеза и молекулярного веса поли-*m*-фениленаминов на их термостойкость, результаты которого представлены на рис. 4 и в табл. 2, показало наличие тех же закономерностей, что в случае *n*-изомерных полимеров. Дополнительная обработка двух образцов активированной окисью алюминия, как видно из рис. 4, б, резко повысила их термостойкость.

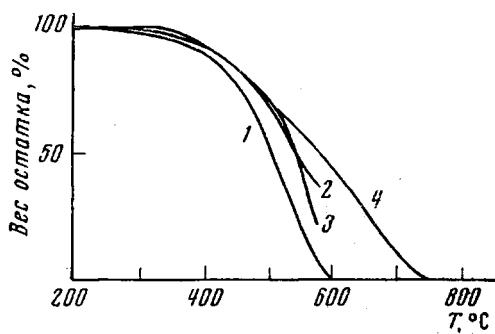
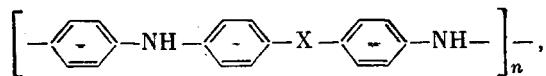


Рис. 5. Кривые ТГА полиариленаминов с гетероатомом: 1 — O, 2 — S, 3 — C-C, 4 — NH

Результаты исследования роли гетероатомов приведены на рис. 5 и в табл. 3. Полимеры этой серии имели структурную формулу



где $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{NH}$ или связь $\text{C}-\text{C}$.

Как яствует из хода кривых, термостойкость полиариленаминов этого строения убывает в ряду $\text{NH} > \text{C}-\text{C} > \text{S} > \text{O}$, оставаясь в то же время в пределах полосы, характерной для поли-*n*-фениленаминов.

Таблица 2

Параметры деструкции поли-*m*-фениленаминов

η_{Dg}	$T_{\text{H}}^{\circ}\text{C}$	$T_b^{\circ}\text{C}$	$E_a, \text{ккал/моль}$ (в интервале температур, $^{\circ}\text{C}$)	Максимум экзотерм, $^{\circ}\text{C}$
> 0,1	220	350	17,0(220—310); 14,7(320—440); 30,0(440—500)	—
0,1	200	332	13,9(380—600); 46,7(600—680)	—
0,1	200	352	17,4(360—440); 27,0(440—500); 48,7(500—600)	—
0,06	220	373	25,6(360—460); 21,0(520—580); 59,4(600—680)	—
0,05	220	319	14,2(280—420); 13,5(420—500)	400
0,07	240	338	26,2(260—360); 12,7(360—600)	330
0,10	300	408	16,7(340—540); 24,6(540—600)	330; 460; 590
0,122	260	408	30,9(300—480); 34,8(500—600)	330, 600
0,065	200	432		460, 620

Таблица 3

Параметры деструкции полиариленаминов

Гетероатом	$T_{\text{H}}^{\circ}\text{C}$	$T_b^{\circ}\text{C}$	$E_a, \text{ккал/моль}$ (в интервале температур, $^{\circ}\text{C}$)	Максимум экзотерм, $^{\circ}\text{C}$
O	280	358	16,6 (во всем интервале)	460; 530; 560
S	250	388	27,8(320—400); 12,9(400—600)	540
C—C	260	376	11,2(400—500); 34,0(500—600)	520, 560

Тот факт, что полимер с $\text{X}=\text{NH}$ оказался более стабильным, чем полимеры с $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ или $\text{C}-\text{C}$, несмотря на известную большую стабильность полифениленоксидов, полифениленсульфидов и полифениленов [15, 16] по сравнению с исследуемыми полифениленами, может быть объяснен следующим образом. При нагревании полифениленаминов, наряду с чисто деструктивными реакциями, в значительной мере протекают процессы полимераналогичных преобразований и структурирования, о чем свидетельствует, в частности, отмеченное выше явление автостабилизации. Введение в полимерную цепь гетероатомов, во-первых, ограничивает возможность образования полисопряженной системы вдоль цепи и повышения жесткости макромолекул, во-вторых, за счет повышения гибкости полимерных цепей и нарушения регулярности их строения препятствует их плотной упаковке. В конечном счете это приводит к значительному ослаблению структурирования полимера и соответственно к уменьшению его термостойкости.

В целом же при введении в полимерную цепь гетероатомов термостойкость полифениленаминов остается в пределах все той же полосы, какая была ранее установлена для различных образцов самого полифениленамина. Такое, сравнительно близкое расположение термогравиметрических кривых для достаточно широкого ассортимента полифениленаминов различного состава и строения, а также относительное постоянство положения максимумов экзотерм, позволяют полагать, что основной процесс термо-

деструкции исследуемых полимеров связан с разрывом связей, общих для всех этих полимеров. Поскольку бензольные ядра, как известно, сохраняют во всех ароматических полимерах свою высокую термическую стойкость, наиболее слабыми в полиариленаминах являются, очевидно, связи C—N.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Josephowicz, J. Polymer Sci., C16, 2943, 1967.
2. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 87.
3. Пат. США 3438910, 1969.
4. Яп. пат. № 13028/67.
5. В. И. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 402, 1961.
6. J. Lancaster, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1955, 1965.
7. A. Bingham, B. Ellis, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3229, 1969.
8. Р. С. Балакирева, В. И. Никитина, Э. А. Згадзай, Е. В. Кузнецов, Высокомолек. соед., B11, 91, 1969.
9. Н. Д. Байкина, В. В. Конылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A15, 1752, 1973.
10. B. Cochag, S. Dutt, J. Industr. Chem. Soc., 30, 829, 1953.
11. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
12. L. Reich, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3033, 1965.
13. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A10, 1204, 1968.
14. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., B14, 441, 1972.
15. B. Dereck, J. Polymer Sci., B6, 415, 1968.
16. В. В. Конылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A11, 849, 1969.