

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБАМИДОВ

В. И. Горюхов, О. Я. Федотова, В. В. Коршак

Исследована термоокислительная деструкция ароматических поликарбамидов (полимочевин). Показано, что присутствие кислорода облегчает процесс структурирования поликарбамидов. Наличие третичного атома азота в поликарбамидах значительно снижает скорость поглощения кислорода. На основании изучения ИК-спектров и низкомолекулярных продуктов деструкции предложен механизм образования межмолекулярных связок.

Исследование термической и термоокислительной деструкции поликарбамидов (ПКА), проведенное в ряде работ [1–3, 4] касалось в основном сравнительной характеристики их термической устойчивости в зависимости от химического строения.

Данная работа является продолжением изучения механизма термоокисления и термоокислительной деструкции ароматических ПКА.

Экспериментальная часть

ПКА получали из дифенилметандиизоцианата-4,4' и ароматических диаминов: 4,4'-диаминодифенилметан (I); N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан (II); n-фенилендиамин (III).

Синтез ПКА проводили в бензole при концентрации реагирующих веществ 0,3 г/моль и 60°. η_{sp} полученных полимеров – 0,38–0,69. Кинетические кривые поглощения кислорода были сняты на установке, описанной в работе [5]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 со скоростью 50 см⁻¹/мин.

Низкомолекулярные продукты деструкции изучали методом газовой и газожидкостной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, степень разрушения и скорость потери веса ПКА в вакууме значительно выше, чем в кислороде. Известно, что разрушение полимеров в кислороде обычно облегчается за счет добавочного образования радикалов при распаде перекисных и гидроперекисных групп [6–8]. Значительную разницу в степени разрушения ПКА в кислороде по сравнению с разрушением в вакууме можно объяснить наличием начального давления кислорода (200 тор), что затрудняет удаление низкомолекулярных продуктов распада из зоны нагрева и облегчает протекание вторичных реакций. Так, из рис. 2, а видно, что степень разрушения полимера I в атмосфере аргона и кислорода за 90 мин. нагрева при 240, 280 и 320° отличаются незначительно. Однако, как видно из рис. 2, б, характер распада полимера I в кислороде и в аргоне значительно отличаются. Так в среде кислорода скорость распада достигает значительной величины и падает до нуля за первые 10 мин. нагрева, тогда как в аргоне скорость распада после достижения максимума падает постепенно.

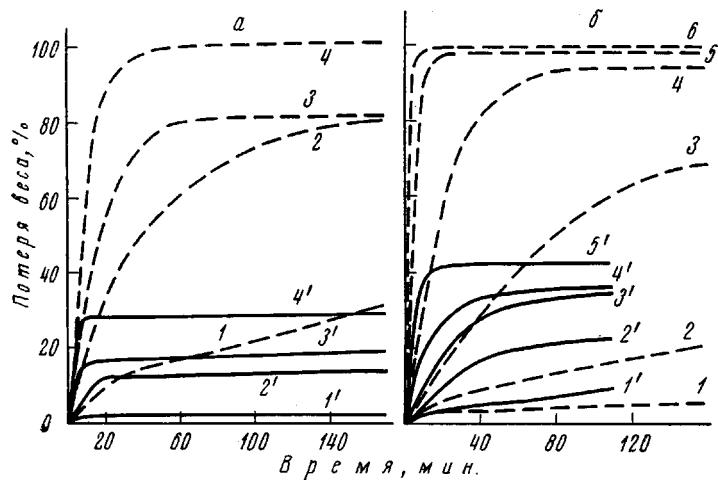


Рис. 1. Кинетические кривые потери веса полимерами I (а) и II (б) в вакууме, в кислороде ($1'-6'$) при 260° (1, $1'$); 280° (2, $2'$); 300° (3, $3'$); 320° (4, $4'$); 340° (5, $5'$) и 360° (6)

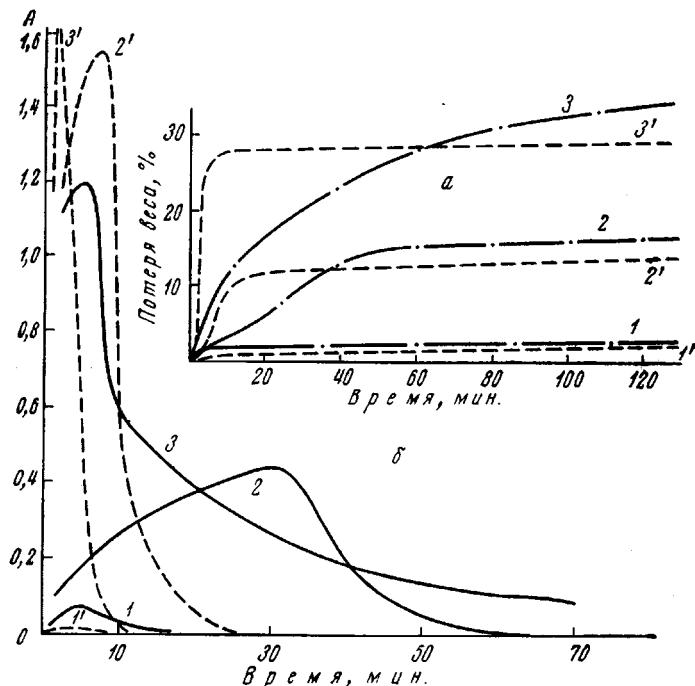


Рис. 2. Кинетические кривые потери веса (а) и зависимость скорости потери веса (A) (б) полимера I от температуры нагревания при начальном давлении 200 тор в аргоне (1—3) и в кислороде ($1'-3'$) при 240° (1, $1'$); 280° (2, $2'$) и 320° (3, $3'$)

Различный характер распада в аргоне и в кислороде объясняется процессами структурирования, которые происходят значительно интенсивнее в кислороде, чем в аргоне. Исследование изменения вязкости (табл. 1) ПКА в процессе их нагревания показывает, что нерастворимая фракция появляется у полимеров I и III уже при 250° , если нагревание проводить на воздухе; при нагревании полимеров в аргоне, структурирование наблюдается только при температурах выше 300° .

При нагревании ПКА до 150° приведенная вязкость растворов ПКА несколько падает. В случае термического распада падение вязкости мы

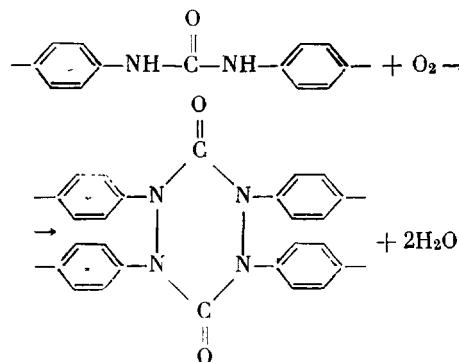
Таблица 1

Изменение η_{sp} ПКА в процессе их нагревания в различных условиях

T, °C	На воздухе			В аргоне		
	I	II	III	I	II	III
—	0,58	0,36	0,50	0,58	0,36	0,50
100	0,54	0,34	0,40	0,58	0,36	0,48
150	0,52	0,32	0,36	0,50	0,34	0,42
200	0,58	0,28	0,38	0,46	0,32	0,32
250	н.р.	0,28	н.р.	0,46	0,44	0,26
300	—	0,38	—	0,42	0,54	0,32
300	—	н.р.	—	н.р.	н.р.	н.р.

связывали [4] с разрушением биуретовых групп, образующихся в процессе синтеза ПКА. По-видимому, при нагревании в кислороде уменьшение молекулярного веса полимеров (в процессе нагрева до 150°) можно отнести также за счет распада биуретовых групп, так как заметного воздействия кислорода на полимер при этой температуре не наблюдалось.

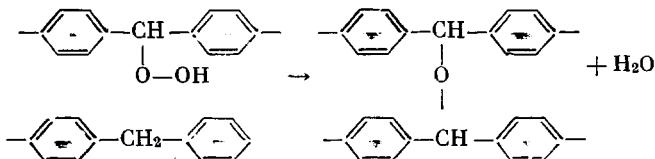
Появление нерастворимой фракции в полимерах I и III, прогретых при температурах выше 200° в кислороде, указывает на то, что кислород является спивающим агентом, облегчающим образование межмолекулярных спивок. Процесс структурирования при этом происходит под действием кислорода, по-видимому, по следующей схеме:



Доказательством таких превращений служат изменения ИК-спектров полимера III при нагревании его в кислороде. Так, из рис. 3 видно появление полос поглощения 1780 cm^{-1} в дублете с 1720 cm^{-1} , характерных для колебания карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ в цикле у прогретого в кислороде при 300° полимера III. В случае нагревания в аргоне полимера III появления таких полос поглощения не наблюдается.

Наличие метиленовой легкокоисляемой группы между фенильными ядрами может приводить к образованию межмолекулярных спивок. В работе [9] было показано, что механизм термического окисления полибензила проходит через стадию образования гидроперекисной группы.

Дальнейшее взаимодействие гидроперекисной группы с метиленовой может протекать с образованием простой эфирной связи между макромолекулами и сопровождается выделением воды



Значительное количество воды, выделяющееся в процессе окисления ароматических ПКА, а также устойчивость их к дальнейшему распаду (рис. 1, 2), указывает на вероятность этих процессов.

На окисляемость метиленовых групп в ПКА указывают также кинетические данные поглощения кислорода полимерами (рис. 4). Так, скорость

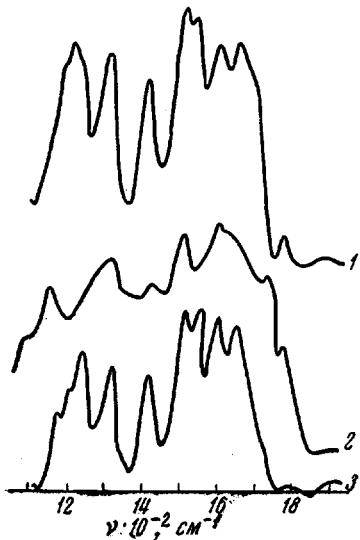


Рис. 3

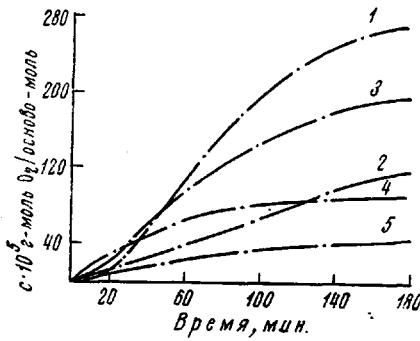


Рис. 4

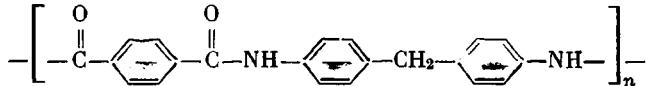
Рис. 3. ИК-спектры исходного (1), прогретого в кислороде (2) и в аргоне (3) при 300° в течение 30 мин. полимера III

Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода при 240° и начальном давлении кислорода 200 тор:

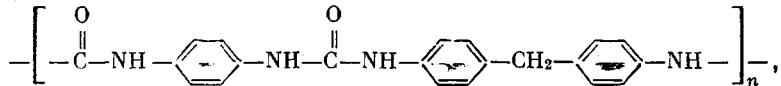
1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — полидифенилметантерефталамид, 5 — поли- N, N'-диметилдифенилметантерефталамид

поглощения полимером I, имеющего две метиленовые группы на элементарное звено, значительно выше, чем у полимера III (одна метиленовая группа на элементарное звено).

Сравнивая скорость окисления полиамида



и полимочевины



становится очевидным, что скорость окисления полимочевины значительно превосходит скорость окисления полиамида.

Действительно, наличие подвижного атома водорода у азота в мочевинной группе, как показано в работе [10], может не только ингибировать окисление за счет образования комплексов с перекисными группами, но и инициировать его путем отдачи водорода и образования свободных радикалов у атома азота. У полиамида эта реакция затруднена в связи с меньшей подвижностью водорода у азота.

Наличие третичных атомов азота как в ПКА, так и в полиамидах значительно снижает скорость поглощения кислорода (рис. 4).

На высокую ингибирующую способность третичного атома азота указывается в работах [11, 12], где показано, что гидроперекиси взаимодействуют, превращаясь с высоким выходом в соответствующие карбинолы,

причем скорость ингибиования уменьшается в следующем порядке: третичные амины \gg вторичные $>$ первичные. При этом весь кислород, содержащийся в гидроперекисях, превращается в воду.

На ингибирующий эффект мочевинных групп, имеющих третичный атом азота, указано в работах [13, 14].

Таблица 2

Состав газообразных продуктов термоокисления полимеров I и II
в процессе изотермического нагревания их в течение 30 мин.
при различных температурах

T, °C	Газообразные продукты, г-мол/осново-мол				T, °C	Газообразные продукты, г-мол/осново-мол			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Полимер I					Полимер II				
240	7·10 ⁻²	33,0	--	54	240	--	--	--	100
260	6,5·10 ⁻²	17,0	0,2	351	260	0,05	--	--	312
280	5,6·10 ⁻²	17,0	0,2	500	280	0,1	6,0	--	480
300	6,0·10 ⁻²	23,0	0,4	540	300	0,2	16,0	1,5	370
320	7·10 ⁻²	32,0	0,7	490	320	0,2	43,0	2,5	150
340	0,1	30,0	0,5	320	340	0,2	1,1	4,6	57
360	1,1	2,4	0,1	80	360	0,3	2,3	3,4	178
380	0,4	2,9	--	83	380	0,4	1,9	4,0	224
400	0,2	2,4	--	5,6	400	1,2	16,0	8,4	447

В процессе изучения летучих продуктов термоокислительного распада ПКА нами были обнаружены следующие продукты: вода, CO₂, CO, CH₄, $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$, NO, NO₂, H₂. Среди низкомолекулярных продуктов термоокисли-

тельной деструкции полимера II обнаружены также $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$, CH₃OH, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ и $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$, что указывает на окисление этильного заме-

стителя у атома азота. В табл. 2 представлены количественные данные о выделении некоторых газообразных продуктов при термоокислении полимеров I и II.

В связи с тем, что воздействие кислорода на полимер очень осложняет рассмотрение механизма термоокислительного распада на основании данных о составе газообразных продуктов трудно сделать однозначные выводы. Однако, сравнивая термоокислительный распад с термическим, следует отметить следующее: если при термическом распаде ПКА основными продуктами распада является CO₂ и диамины, то в случае термоокислительной деструкции H₂O, CO₂ и CO. Диамины выделяются лишь в незначительном количестве и то на начальных стадиях нагрева.

Таким образом, в заключение следует отметить, что устойчивость ПКА к термоокислению определяется как условиями проведения окисления, так и строением макромолекулярной цепи.

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

Поступила в редакцию
16 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

- О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. Селеш, Высокомолек. соед., Б9 205, 1967.
- Г. С. Колосников, О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь, Высокомолек. соед., А10, 2697, 1968.

3. О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А11, 2747, 1969.
4. О. Я. Федотова, В. И. Горохов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А13, 2144, 1971.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
6. Н. Н. Семенов, Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения, «Знание», 1969.
7. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 862, 1956.
8. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964, стр. 21.
9. L. H. Lady, J. F. Kesse, R. E. Adams, J. Appl. Polymer Sci., 3, 71, 1960.
10. К. Игольд, Успехи химии, 33, 1107, 1964.
11. C. W. Capp, E. G. F. Hawkins, J. Chem. Soc., 1953, 106.
12. H. E. De La Mare, J. Organ. Chem., 25, 2114, 1960.
13. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Л. В. Невский, Пласт. массы, 1970, № 6, 36.
14. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., А13, 565, 1971.