

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
Том (A) XX
1978

№ 11

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИКАРБАМИДОВ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ бис-(*n*-АМИНОФЕНИЛ) МЕТАНА

Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М.,
Федорова Г. Н., Майкова Е. А.

Методом ТГА и ДТА проведена сравнительная оценка термостабильности на воздухе ряда растворимых поликарбамидов (ПКА), синтезированных на основе производных шести бис-(*n*-аминофенил)метана и четырех диизоцианатов (1,6-гексаметилен-, 4,4'-дифенилметан-, 2,4-толуилиден- и 4,4'-дифенилоксиддиизоцианат). Показано, что химическое строение диамина и диизоцианата оказывает влияние на термостабильность ПКА; наибольшей термостабильностью из изученного ряда обладает полимер на основе бис-(*n*-аминодифенилоксид)диметилметана и 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

За последнее десятилетие опубликовано значительное количество работ по синтезу и исследованию поликарбамидов (ПКА) различного химического строения, используемых в качестве пленко- и волокнообразующих материалов, клеев, герметиков и покрытий [1–5].

Наряду с рядом ценных свойств, которыми обладают ПКА, большая часть этих полимеров нерастворима или имеет ограниченную растворимость, причины которой обсуждены в работе [1]. С целью устранения этого недостатка были синтезированы ПКА с использованием мономеров со сложными структурами [6–9] или через фортополимеры с концевыми аминными и изоцианатными группами [5, 15]. При определении основных химических и механических характеристик ПКА значительное внимание уделено изучению поведения ПКА при повышенных температурах [10–14]. Сравнительная оценка термостабильности ПКА в зависимости от химического строения макромолекулы позволяет вести целенаправленный синтез ПКА повышенной термостабильности. В связи с этим представляет интерес определение сравнительной термостабильности ряда растворимых ПКА, синтезированных на основе производных бис-(*n*-аминофенил)метана.

В таблице приведены основные температурные характеристики термостабильности ПКА, полученных на основе производных бис-(*n*-аминофенил)метана; синтез этих ПКА описан в работах [16, 17].

ПКА в виде порошков и пленок (из диметилацетамида) толщиной около 30–40 мкм исследовали на дериватографе в токе воздуха (50 см³/мин), скорость нагревания 4,5 град/мин, навеска 50 мг, эталон – порошок Al₂O₃.

Исследованные образцы ПКА, за исключением I, растворимы в амидных растворителях (среднее значение $[\eta]_{DMAA}^{20}$ = 0,35–0,50 д.л./г). Из их растворов готовили прозрачные бесцветные пленки. Пленки ПКА (или порошки) высушивали при 70° в течение 12 час. (вакуум 1 тор) и затем по 6 час. при температурах 100, 115, 130 и 150° (вакуум 10⁻³ тор). Величины $[\eta]_{DMAA}^{20}$ после сушки оставались неизменными, полноту реакции поликонденсации определяли по данным ИК-спектров.

На основании температурных и гравиметрических характеристик, полученных в ходе ТГА (таблица), можно определить влияние химической

Температурные характеристики поликарбамидов *

Обозначение ПКА	Диамин	Дизоцианат **	Температура, °C					P_0 , %	v_1 (200—300°)	v_2 (300—400°)	v_3 (400—500°)	v_4 (500—600°)	v_5 (600—700°)
			T_0	T_5	T_{10}	T_{50}	T_{cp}						
I-1	4,4'-Диамино-дифенилметан	ГМДИ	220	260	290	350	280	2,0	0,833	1,936	0,720	0,900	0,022
I-2		ДФМИ	300	320	410	570	400	4,0	0,090	0,180	0,675	1,576	1,846
I-3		ТДИ	280	310	320	520	357	1,0	0,090	0,900	0,945	1,171	0,810
I-4		ДФОИ	300	320	330	530	370	4,0	0,045	0,900	1,396	1,711	0,270
II-1	Бис-(n-амино-фенил)диметилметан	ГМДИ	190	320	340	500	337	1,0	0,180	1,576	0,720	1,576	0,450
II-2		ДФМИ	180	260	340	550	307	2,0	0,225	0,990	0,450	1,441	1,036
II-3		ТДИ	190	240	290	450	292	2,0	0,630	1,306	0,675	1,351	0,360
II-4		ДФОИ	170	240	300	500	302	2,0	0,540	1,081	0,810	1,531	0,405
III-1	Бис-(n-амино-фенил)метилфенилметан	ГМДИ	230	300	320	470	330	—	—	—	—	—	—
III-2		ДФМИ	210	280	330	520	362	0,5	0,315	0,900	0,720	2,072	0,360
III-3		ТДИ	190	260	300	500	312	0,5	0,405	0,855	0,855	2,027	0,225
III-4		ДФОИ	180	240	270	460	262	0,5	0,495	0,810	1,081	1,666	0,090
IV-1	Бис-(n-амино-фенил)дифенилметан	ГМДИ	190	230	270	400	272	2,0	0,495	0,810	1,081	1,666	0,090
IV-2		ДФМИ	210	340	350	570	367	1,0	0,135	0,630	0,225	1,846	1,351
IV-3		ТДИ	140	230	270	530	292	2,0	0,585	0,540	0,630	2,297	0,540
IV-4		ДФОИ	180	220	260	500	290	2,0	0,630	0,495	0,945	1,801	0,450
V-1	Бис-(n-амино-дифенилоксид)-диметилметан	ГМДИ	230	300	360	500	347	1,0	0,135	0,675	1,441	1,939	0,405
V-2		ДФМИ	220	300	340	560	357	0,5	0,090	0,585	0,585	2,162	0,946
V-3		ТДИ	160	230	280	520	297	0,5	0,495	0,405	0,765	1,621	0,540
V-4		ДФОИ	190	280	310	520	325	0,5	0,360	0,540	0,990	1,846	0,405
VI-1	Бис-(n-амино-фенокси)дифенилметан	ГМДИ	200	250	270	350	267	2,0	1,306	1,306	0,675	1,081	0,090
VI-2		ДФМИ	200	260	280	460	300	1,0	1,081	0,855	0,450	1,666	0,315
VI-3		ТДИ	190	240	260	390	270	1,0	1,351	0,900	0,540	1,036	0,495
VI-4		ДФОИ	190	210	230	430	262	2,0	1,351	0,495	0,630	1,531	0,180

* T_0 — температура начала деструкции; T_5 , T_{10} , T_{50} — температуры 5-, 10- и 50%-ной потери в весе соответственно, T_{cp} — средний температурный индекс $(T_0+T_5+T_{10}+T_{50})/4$; v — средняя скорость потери в весе в указанном 100-градусном интервале температур (%/мин); P_0 — потеря в весе (%) до T_0 .

** ГМДИ — гексаметилендиизоцианат, ДФМИ — 4,4'-дифенилдиметандиизоцианат, ТДИ — 2,4-толуилидендиизоцианат, ДФОИ — 4,4'-дифенилоксиддиизоцианат.

структуры диамина и дизоцианата на термостабильность ПКА и всю картину термоокислительной деструкции. Для наглядности на рисунке приведены кривые ТГА и ДТА серий полимеров I, IV и V. Из рисунка A видно, что при нагревании образцов ПКА типа I, за исключением I-1, до температуры 280–300° отмечаются лишь незначительные (1–3%) потери в весе, не связанные с деструктивными реакциями. При дальнейшем повышении температуры можно проследить более или менее четкие стадии потерь в весе, характеризующие последовательные этапы деструкции ПКА. Так, после температуры T_0 наблюдается резкое падение веса образцов ПКА со скоростями около 2–3%/мин, причем в зависимости от химической природы дизоцианата заметно отличаются величины потери в весе, характеризующие эту стадию, и ее температурные границы (рисунок A, таблица). Отмеченные различия в масштабе потерь веса подтверждаются данными ДТА. Для I-1, I-3 и I-4 деструкция сопровождается экзотермическими эффектами с максимумом при температуре 330–340°, особенно ярко выраженным для I-4. Деструкция I-2 сопровождается более размытым экзоэффектом, значительно сдвинутым в область высоких температур. Последующие стадии разложения образцов типа I отмечены общим замедлением скорости потери в весе, особенно заметной для I-1; форма кривых ТГА свидетельствует о наличии нескольких взаимно налагающихся процессов. Эта стадия характеризуется значительным тепловыделением в интервале температур 450–650°.

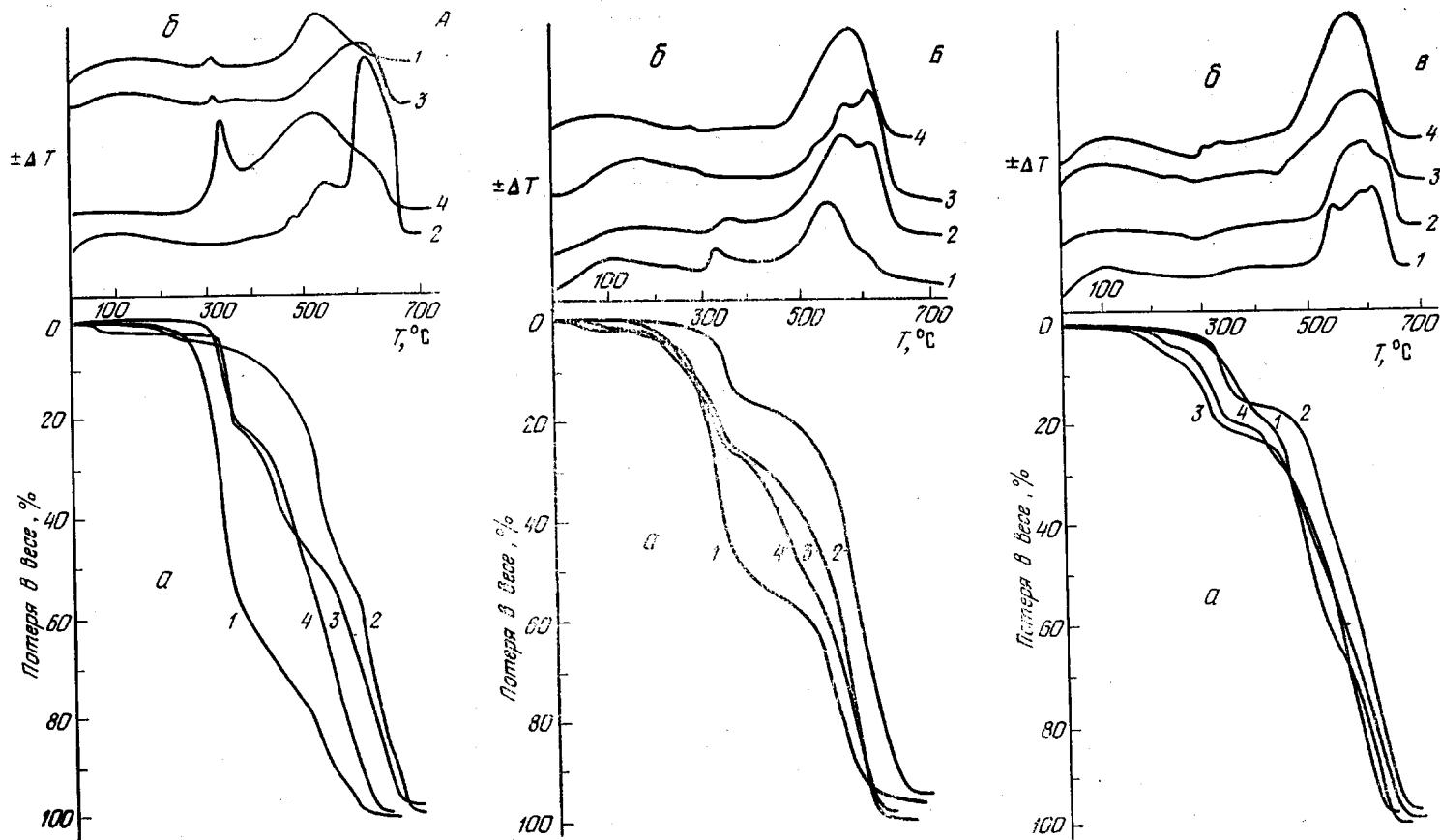
Резкие экзотермические эффекты, сопровождающие первую стадию термораспада ПКА типа I, можно отнести к термоокислительным реакциям, протекающим под воздействием кислорода воздуха. Отличие по температуре и величинам потери в весе для I-1 от остальных образцов ПКА этого типа связано с алифатической природой дизоцианата, присущее которого заметно понижает температуру размягчения, а также снижает индукционный эффект поглощения кислорода, присущий ПКА, синтезированным на основе ароматических дизоцианатов [10, 12, 14]. Общее повышение термостабильности ПКА типа I при введении дифенилоксидной и толуиленовой групп является закономерным следствием влияния ароматических структур. Отличный характер термоокислительной деструкции I-2 можно объяснить процессами деструктивного сшивания, характерными для незамещенных производных дифенилметана, вследствие высокой активности атомов водорода при центральном углеродном атоме при температурах выше 200°.

На рисунке Б показаны кривые ТГА и ДТА серии ПКА типа IV, при сравнении которых между собой наблюдается та же закономерность во влиянии химического строения дизоцианата на картину термоокислительной деструкции ПКА.

После окончания первой стадии термоокислительной деструкции, которая для полимеров IV протекает с более слабыми экзоэффектами, характер их деструкции сходен с деструкцией ПКА-I, за некоторым отличием для образца IV-1. Таким образом, введение к центральному углеродному атому диаминодифенилметана двух фенильных заместителей, обеспечивающих растворимость ПКА, несколько понизило термостабильность ПКА на малых глубинах термодеструкции и почти не изменило характер термодеструкции после 10–20%-ной потери в весе.

На рисунке В приведены кривые ТГА и ДТА серии полимеров типа V, содержащих наиболее гибкие звенья из исследованных ПКА. Эта серия полимеров обладает наилучшей растворимостью и хорошими прочностными характеристиками пленок.

Картину термоокислительной деструкции всех четырех образцов типа V как по потерям в весе, так и по тепловым эффектам, сопровождающим их, близки. Так же, как и на предыдущих рисунках, хорошо заметны две основные стадии потерь в весе в интервале температур 200–400° и 400–650°. Изменение химического строения диамина привело к дальнейшему



Кривые ТГА (а) и ДТА (б) образцов ПКА типа I (А), IV (Б) и V (В): 1 – ПКА на основе гексаметилендиизоцианата, 2 – 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 3 – 2,4-толуилендиизоцианата, 4 – 4,4'-дифенилоксиддиизоцианата

сближению температурных и гравиметрических характеристик, особенно на второй стадии термоокислительной деструкции. По сравнению с IV наблюдается некоторое возрастание величин T_0 , T_5 и T_{10} , свидетельствующее о повышении термостабильности V. Этот факт можно объяснить меньшей напряженностью диаминного фрагмента V по сравнению с IV вследствие наличия «шарнирного» атома кислорода между фенильными группами и повышением общей гибкости макромолекулы. Другой причиной меньшей термостабильности IV может быть их несколько меньшая молекулярная масса ($[\eta] \sim 0,25$, а для V $0,45 \text{ дL/g}$). Образование более низкомолекулярных ПКА на основе *бис*-(*n*-аминофенил)дифенилметана связано со стерическими затруднениями из-за наличия четырех фенильных заместителей у четвертичного атома углерода диамина. При сравнении термостабильности образцов типа V в зависимости от химической структуры диизоцианата, так же как и в предыдущих примерах, более высокие показатели отмечаются у ПКА на основе дифенилметандиизоцианата. Если на ранних стадиях деструкции его температурные характеристики находятся на одном уровне с таковыми для V-1 и превосходят V-3 и V-4, то на второй стадии они заметно выше.

Отмеченное сближение показателей, характеризующих кинетику термоокислительной деструкции ПКА типа IV и V после 10–20%-ной потери в весе, по сравнению с данными по ПКА-I, свидетельствует о падении влияния химической структуры диизоцианата на процессы глубокой деструкции ПКА при температурах выше 350–400°. Если сравнивать кривые ТГА и ДТА остальных исследованных в настоящей работе ПКА, то в них прослеживается та же закономерность сближения основных показателей термостабильности независимо от строения диизоцианата и только на ранней стадии деструкции имеются различия в этих показателях. Таким образом, в результате введения заменителей к четвертичному атому углерода *бис*-(*n*-аминофенил)метана происходит некоторое понижение температурных показателей начальной стадии термоокислительной деструкции и нивелирование этих процессов после 15–20%-ной потери в весе. Если учитывать, что для некоторых образцов ПКА на основе производных дифенилметана различия в термостабильности не так велики по сравнению с полимерами типа I, то выигрыш в растворимости является положительным эффектом использования замещенных *бис*-(*n*-аминофенил)метанов.

Если оценивать вклад различных заместителей в *бис*-(*n*-аминофенил)метана в термостабильность синтезированных ПКА, то, исходя из среднестатистических данных по результатам ТГА, можно представить следующий ряд по мере понижения термостабильности: V>III>II>IV>>VI.

Низкие значения термостабильности ПКА на основе *бис*-(*n*-аминофенокси)дифенилметана объясняются ослаблением связей у четвертичного атома углерода, у которого две связи С–С заменены связями С–О. Эти связи имеют энергию активации термодеструкции на 9–11 ккал/моль меньше, чем связи С–С у четвертичного атома углерода.

Как уже было отмечено, у ПКА серии Г несколько выше температурные характеристики, связанные с нерастворимостью этих полимеров в амидных растворителях. Для определения влияния растворителей на термостабильность растворимых ПКА проведены дополнительные опыты по возможно более полному удалению из пленок ПКА остатков растворителей, которые могут занижать температурные характеристики на первой стадии термоокислительной деструкции. С этой целью некоторые образцы ПКА были подвергнуты дополнительной обработке (переосаждение, длительная экстракция, дополнительная сушка при температуре около 100°). В результате проведенной обработки значения T_0 и T_5 для некоторых образцов ПКА увеличивались незначительно (на 10–12°); лишь для двух образцов (III=2 и V=2) наблюдалось увеличение T_{50} на 30–40° и умень-

шение потерь в весе в интервале температур 300–400° по сравнению с не-переосажденными образцами. Таким образом, влияние растворителя на термические характеристики пленок ПКА незначительно.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Л. Н. Быкова, Н. И. Скрипченко, М. А. Окуничкова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 1, 1685, 1959.
2. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, М. И. Штильман, Ж. прикл. химии, 33, 962, 1960.
3. Авт. свид. 178401, 1966, РЖХим., 1967, 7C285П.
4. Франц. пат. 2044997, 1971, РЖХим., 1972, 3C404П.
5. Авт. свид. 246046, 1969, РЖХим., 1970, 12C584П.
6. Пат. США 3758637, 1973, РЖХим., 1974, 14C350П.
7. Пат. США 3687902, 1972, РЖХим., 1973, 10C426П.
8. T. Unishi, N. Katayama, R. Kageyama, I. Honda, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 74, 1941, 1971, РЖХим., 1972, 3C, 362.
9. Т. М. Киселева, М. М. Котон, Н. П. Кузнецова, Ю. Н. Сазанов, С. Н. Николаева, Высокомолек. соед., Б15, 514, 1973.
10. О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А11, 2747, 1969.
11. О. Я. Федотова, Е. И. Гибшова, Г. С. Колесников, В. И. Горюхов, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А12, 26, 1970.
12. О. Я. Федотова, В. И. Горюхов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А13, 2144, 1971.
13. О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. К. Селлеши, Высокомолек. соед., Б9, 205, 1967.
14. В. К. Беляков, И. И. Букин, О. Г. Тараканов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 1585, 1971.
15. Ф. Р. Гриценко, Д. П. Кочетов, Г. И. Кочетова, Ю. А. Спирина, В. К. Гриценко, Сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1975, вып. 17, стр. 108.
16. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., Б17, 330, 1975.
17. Н. А. Глухов, М. М. Котон, О. С. Леднева, Г. И. Носова, Л. М. Щербакова, Г. Н. Федорова, Высокомолек. соед., А19, 231, 1977.

THERMAL STABILITY OF POLYCARBAMIDES BASED ON THE DERIVATIVES OF *bis*-(*p*-AMINOPHENYL)METHANE

Koton M. M., Sazanov Yu. N., Shcherbakova L. M., Fedorova G. N.,
Matkova E. A.

Summary

A comparative study of the thermal stability in air of a number of soluble poly-carbamides (PCA) synthesized on the basis of the derivatives of six *bis*-(*p*-aminophenyl)methane and fur diisocyanates (1,6-hexamethylene, 4,4'-diphenyl methane, 2,4-toluilene, 4,4'-diphenyloxide diisocyanate) has been carried out by the TGA and DTA methods. It is shown that the chemical structure of diamine and diisocyanate effects the PCA thermal stability. The most thermal stability from the number investigated has the polymer based on *bis*-(*p*-aminodiphenyloxide)dimethyl methane and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.