

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 6

1979

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНОВ

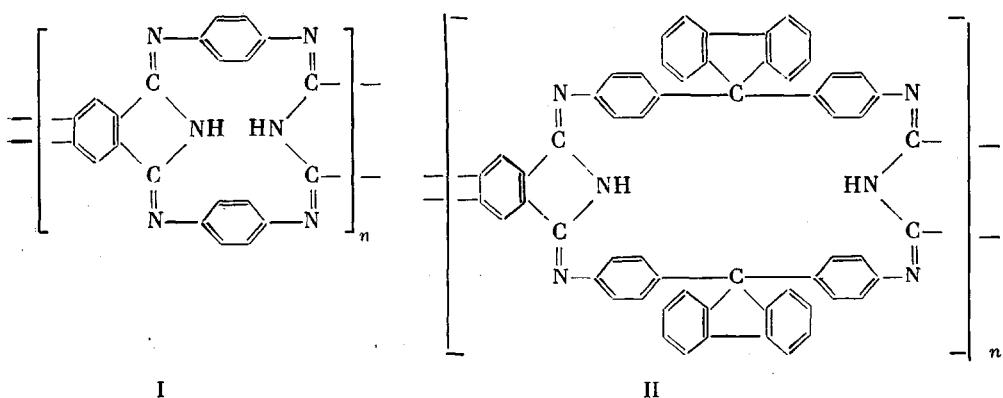
Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н., Силинг С.А.,
Соловьев В.Н., Павлова С.-С.А., Виноградова С.В.,
Коршак В.В.

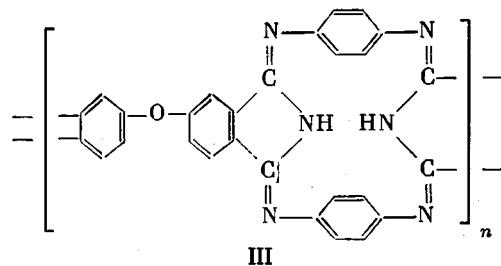
Исследована термическая деструкция полигексазоцикланов и соединений, моделирующих возможные звенья макромолекул, в интервале температур 300–600° в вакууме 10^{-5} torr и в атмосфере паров воды. Продукты деструкции идентифицированы методами ИК- и масс-спектроскопии, газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Показано, что до 450° основную роль в термической деструкции полигексазоцикланов играют гидролитические процессы; при более высоких температурах наряду с гидролизом протекают гомолитические реакции. На основании анализа продуктов деструкции модельных соединений предложена схема термической деструкции полигексазоцикланов. Высказано предположение о решающей роли воды, координационно связанный со вторичными аминогруппами изоиндольного цикла в процессе гидролиза полимеров.

В последнее время большое внимание уделяется разработке методов синтеза и исследования термостойких полимеров. Весьма перспективными являются полимеры с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи – полигексазоцикланы [1, 2].

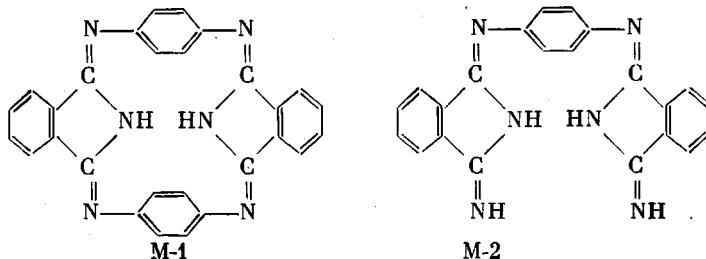
Однако в литературе имеются лишь отрывочные сведения о термостойкости полигексазоцикланов, ограниченные данными динамического ТГА.

Целью настоящего исследования является изучение термической деструкции полигексазоцикланов в интервале температур 300–600°. В качестве объектов исследования были выбраны полигексазоцикланы, полученные на основе пиromеллитонитрила и *n*-фенилендиамина (I) и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (II), полимер на основе 3,3',4,4'-тетрациандифенилоксида и *n*-фенилендиамина (III), а также





соединения, моделирующие как макроциклические (M-1), так и немакроциклические (M-2) фрагменты макромолекул полимеров [2]



Полигексазоциклоны I–III получали по известной методике поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов в феноле [2]. Соединения M-1 и M-2 синтезировали конденсацией фталодинитрила с *n*-фенилендиамином, взятых в мольном соотношении 1:1 и 2:1 соответственно [2, 3]. Структуру исследованных полимеров идентифицировали методами элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии, а структуру индивидуальных соединений – методами элементного анализа (табл. 1), масс-спектроскопии и тонкослойной хроматографии. Перед исследованием вещества высушивали до постоянного веса при температуре 70° и остаточном давлении 10⁻⁴ тор.

Термическую деструкцию проводили в изотермических условиях в течение 1 часа при каждой температуре в вакууме 10⁻⁵ тор и в атмосфере, насыщенной парами воды. Объем системы составлял 0,15 л. Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе «Цвет-4». Жидкие и твердые продукты исследовали методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии, масс- и ИК-спектроскопии.

Таблица 1

Данные элементного анализа полигексазоциклона I и модельных соединений M-1 и M-2

Соединение	Брутто-формула	Элементный состав, % *		
		C	H	N
I	C ₂₂ H ₁₂ N ₆	70,03 73,32	3,84 3,34	21,83 23,34
	C ₂₂ H ₁₂ N ₆ · H ₂ O	70,03 69,88	3,84 3,70	21,83 22,20
	C ₂₈ H ₁₈ N ₆	73,54 76,71	4,73 4,12	18,06 19,18
	C ₂₈ H ₁₈ N ₆ · H ₂ O	73,54 73,68	4,73 4,39	18,06 18,42
M-1	C ₂₂ H ₁₆ N ₆	66,09 72,52	4,92 4,40	20,64 23,08
	C ₂₂ H ₁₆ N ₆ · 2H ₂ O	66,09 66,00	4,92 5,00	20,64 20,98

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Сопоставление величин потерь в весе трех исследованных полигексазоцикланов при деструкции в вакууме (рис. 1) свидетельствует о довольно высокой термической устойчивости полимеров. Так, при температуре 400° полигексазоцикланы в зависимости от структуры теряют в весе от 5 до 10%.

При анализе газообразных продуктов деструкции были обнаружены окислы углерода, аммиак, водород и метан. Причем образование двуокиси углерода наблюдается при температуре 300–350°, и до 400° CO_2 является единственным газообразным продуктом. При более высоких температурах появляются аммиак, водород, метан и окись углерода, количество которых увеличивается с повышением температуры деструкции (рис. 2, табл. 2). Помимо отмеченных продуктов деструкции методом масс-спектрометрии были обнаружены незначительные количества HCN, анилина и бензола.

Твердые продукты деструкции в основном представляют собой *n*-фенилендиамин (полимер I), 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен и флуорен (полимер II), *n*-фенилендиамин и дифениловый эфир (полимер III) и олигомерные соединения.

Исходя из представленной структуры полимеров, невозможно объяснить образование при деструкции окислов углерода. Поэтому естественно было предположить, что в полимерах содержатся разнотипные звенья. Вместе с тем присутствие в продуктах деструкции полимеров исходных диаминов, а также наличие в структуре полимеров $>\text{NH}$ -группы позволяет предположить, что образование окислов углерода может быть следствием гидролитического расщепления гексазоцикланового цикла.

Для установления истинной причины аномального поведения полигексазоцикланов при нагревании была проведена деструкция соединений, моделирующих возможные фрагменты цепи исследованных полимеров.

Как следует из данных, представленных в табл. 3, деструкция модельных соединений M-1 и M-2 также сопровождается образованием окислов

Таблица 2
Состав продуктов деструкции полимера I в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре

Темпера- тура деструк- ции, °C	Общие потери веса, %	Общее количе- ство летучих продуктов деструк- ции, %	Коли- чество <i>n</i> -фени- ленди- амина, моль/ос- ново-моль полимера	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль полимера					
				общее количе- ство, % от веса исходного полимера	CO_2	CO	NH_3	H_2	CH_4
250	2,85	2,85	Следы	—	—	—	—	—	—
300	5,70	5,70	0,10	—	—	—	—	—	—
350	9,85	9,76	0,15	0,09	Следы	—	0,02	—	—
400	12,80	12,11	0,19	0,69	0,04	—	0,06	—	—
450	16,30	13,82	0,22	2,48	0,13	0,02	0,15	—	—
500	19,20	15,19	0,25	4,01	0,16	0,12	0,26	0,02	—
550	21,80	15,61	0,27	6,19	0,15	0,35	0,36	0,12	Следы
600	24,60	17,51	0,29	7,09	0,15	0,42	0,42	0,17	0,03

Таблица 3

Состав газообразных продуктов деструкции модельных соединений

Температура деструкции, °C	Условия проведения деструкции *	Количество газообразных продуктов деструкции, моль/осново-моль			
		CO ₂	CO	NH ₃	H ₂
Соединение М-1					
350	а	—	—	0,06	—
	б	Следы	—	0,09	—
400	а	0,09	—	0,13	—
	б	0,19	0,02	0,29	—
450	а	0,11	0,03	0,19	—
	б	0,24	0,06	0,39	0,01
500	а	0,08	0,06	0,25	0,06
	б	0,26	0,15	0,41	0,08
600	а	0,06	0,32	0,55	0,93
	б	0,29	0,71	0,41	0,99
Соединение М-2					
350	а	Следы	—	0,16	—
	б	0,12	—	0,22	—
400	а	0,54	—	0,21	—
	б	0,75	—	0,31	—
450	а	0,26	0,04	0,25	0,01
	б	0,70	0,03	0,33	0,01
500	а	0,10	0,04	0,29	0,06
	б	0,67	0,02	0,36	0,04

* а — в вакууме, б — в присутствии паров воды.

Таблица 4

Зависимость количества CO₂, образующегося при термической деструкции модельных соединений М-1 и М-2 при 400°, от условий предварительного высушивания

Условия предварительного высушивания	Количество выделившегося CO ₂ , моль/осново-моль	
	M-1	M-2
70°/10 ⁻¹ tor, 2 часа	0,09	0,54
150°/10 ⁻⁵ tor, 2 часа	0,08	0,31
200°/10 ⁻⁵ tor, 2 часа	0,03	0,08
200°/10 ⁻⁵ tor, 8 час.	0,03	0,08

углерода. Кроме того, при распаде модельных соединений найдены аммиак, анилин, бензол, HCN, *n*-фенилендиамин, фталимид и некоторое количество неидентифицированных веществ. Следует отметить, что одновременно с деструкцией М-2 происходит образование М-1, по-видимому, за счет взаимодействия М-2 с *n*-фенилендиамином, являющимся продуктом его термического разложения. Следовательно, в процессе термической деструкции модельных соединений происходит гидролиз гексаациклического цикла. В пользу гидролитического процесса распада модельных соединений свидетельствуют данные, полученные при деструкции М-1 и М-2 в присутствии паров воды (табл. 3). Наличие дополнительных количеств воды приводит к увеличению в продуктах деструкции CO₂ и NH₃. Аналогичная закономерность наблюдается и при деструкции полимеров в вакууме и в парах воды (рис. 3).

Однако для образования CO₂ в таком количестве, которое было обнаружено при деструкции модельных соединений в вакууме, требуется значительно больше воды, чем содержание влаги в тщательно высушеннем образце (0,1–0,2% по Фишеру).

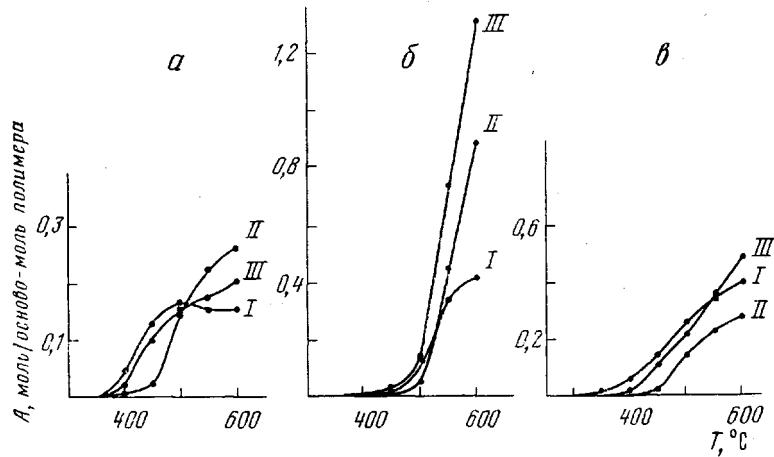


Рис. 2. Количество двуокиси углерода (а), окиси углерода (б) и аммиака (в), образующееся при деструкции полигексазоциклоанов I–III в вакууме при различных температурах. Здесь и на рис. 3–4 – количество указанных соединений, моль/осново-моль полимера

Из лит. данных известно, что соединения, содержащие изоиндолиноевые фрагменты, способны образовывать прочные координационные связи с водой и спиртом [4, 5]. Так, Гауману с сотр. [6] не удалось полностью освободить от воды макроциклические полимеры при прогревании их до 250°. Нами было проведено исследование влияния предварительной сушки на процессы, протекающие при деструкции этих соединений. Из данных табл. 4 видно, что увеличение температуры предварительной сушки от 150 до 200° приводит к резкому уменьшению количества выделившейся при последующей деструкции двуокиси углерода, в то время как высушивание модельных соединений при 150° незначительно понижает количество образовавшегося CO₂.

Дальнейшее повышение температуры предварительного высушивания (выше 200°) лимити-

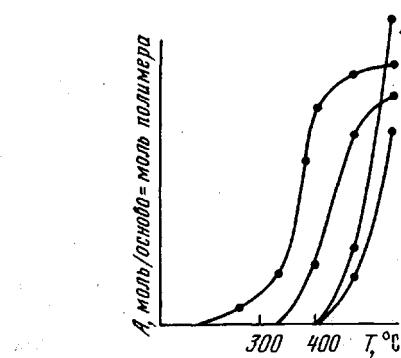


Рис. 3

Рис. 3. Количество двуокиси углерода (1, 1') и окиси углерода (2, 2'), образующихся в процессе деструкции полигексазоциклоана I в вакууме (1, 2) и в присутствии паров воды (1', 2') при различных температурах

Рис. 4. ИК-спектры полигексазоциклоана I: а – исходный образец, б – прогретый в вакууме при 230°

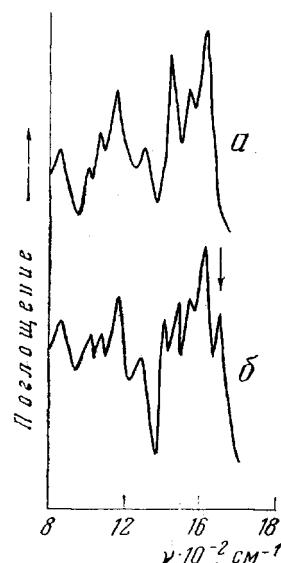
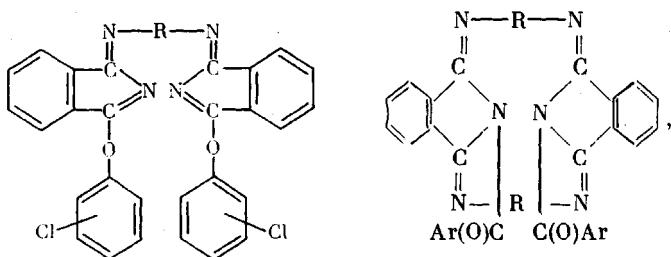


Рис. 4

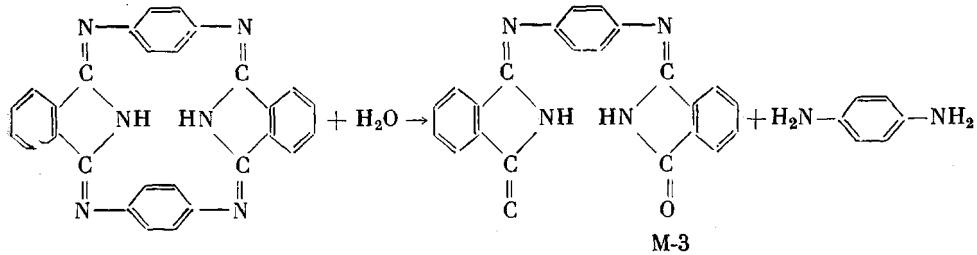
ровалось началом химических превращений этих соединений, о чем можно судить по выделению *n*-фенилендиамина и появлению в ИК-спектрах полосы поглощения в области 1730 cm^{-1} , характерной для группы С-О. Таким образом, полностью избавиться от воды не представляется возможным. Этот экспериментальный факт свидетельствует о наличии в модели прочно удерживаемой воды. Присутствие координационно-связанной воды в соединениях М-1 и М-2 подтверждается и данными элементного анализа (табл. 1).

По-видимому, координационную связь с водой образуют вторичные аминогруппы изоиндолиного цикла, поскольку соединения, не имеющие вторичных аминогрупп, например

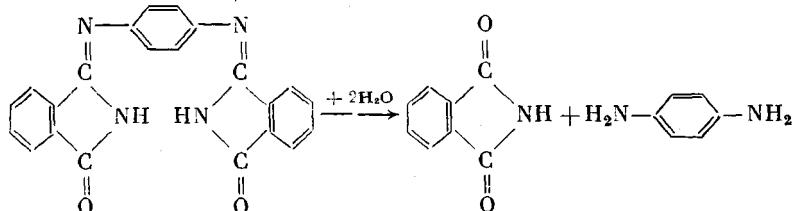


по данным элементного анализа, не содержат воды после высушивания их при комнатной температуре в вакууме над P_2O_5 [7, 8].

Исходя из данных, полученных нами при деструкции исследованных полимеров и модельных соединений, можно полагать, что до 450° основную роль в термической деструкции полигексазоцикличес играют гидролитические процессы, выше 450° большую роль начинают играть гомолитические процессы распада, о чем свидетельствует появление в продуктах разложения водорода, метана и окиси углерода. Наличие в продуктах деструкции всех исследованных соединений (уже на ранних ее стадиях) исходных диаминов, а также появление в ИК-спектрах пиролизованных продуктов полосы поглощения в области 1730 cm^{-1} , характерной для группы С-О (рис. 4), дает основание считать, что первой стадией деструкции является гидролитический разрыв связи С-N по следующей схеме:

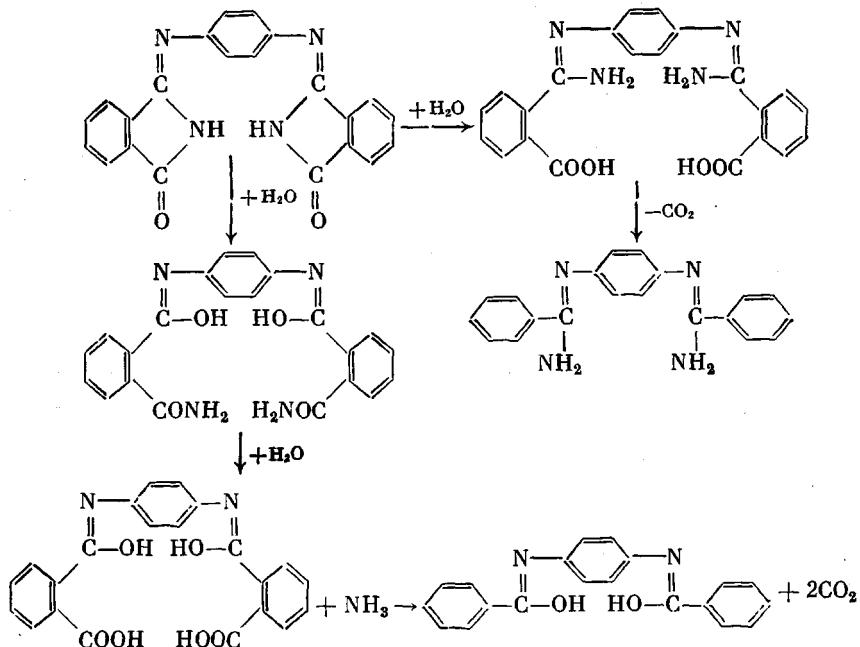


Последующий гидролиз М-3 без раскрытия изоиндолинового цикла приводит к образованию фталимида



При раскрытии изоиндолинового цикла могут образоваться продукты, содержащие карбоксильные и амидные группы, за счет дальнейших пре-

вращений которых и происходит выделение CO_2 и NH_3 .



При температурах выше 450° наряду с гидролизом, приводящим к появлению CO_2 , происходит и гомолитический отрыв образовавшихся CO -групп.

С точки зрения предложенного механизма большая термическая устойчивость полимера II (до температуры 500°) по сравнению с полимерами I и III обусловлена, по-видимому, наличием в диамине, входящем в макрогетероциклический, объемистых боковых заместителей, экранирующих неустойчивые к гидролизу связи C-NH, что приводит к повышению термической устойчивости полимера в целом. Более высокие потери веса полимера II по сравнению с потерями веса полимеров I и III при температурах выше 500° , возможно, связаны с интенсивным разрушением дифенилфлуореновых групп с выделением флуорена.

Таким образом, наличие окислов углерода в продуктах деструкции полигексазоцикланов может являться следствием протекания в полимерах процессов гидролиза. Однако не следует считать, что в структуре полимеров нет разнотипных звеньев, которые уже содержат карбонильные и карбоксильные группы, хотя, судя по спектрам исходных полимеров, содержание таких звеньев невелико.

Одновременно с процессами гидролитического распада полимеров уже при 250° происходит, как это было показано ранее [2], их структурирование. Данные, полученные при изучении термической деструкции, позволяют предположить, что полимеры могут структурироваться за счет взаимодействия $-\text{NH}_2$ - и $\text{C}=\text{O}$ -групп, образующихся в результате их гидролитического распада.

Вышеизложенное позволяет заключить, что повышение гидролитической, а следовательно, и термической устойчивости полигексазоцикланов возможно за счет получения полимеров, не содержащих вторичных аминогрупп в изоиндольном цикле.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Packham, Brit. Polymer J., 2, 280, 1970.
2. S. V. Vinogradova, S. A. Siling, W. N. Solowjöw, Makromolek. Chem., 177, 1905, 1976.
3. С. В. Виноградова, С. А. Силинг, В. Н. Соловьев, В. В. Коршак, Ж. органич. химии, 10, 2437, 1974.
4. G. Rösch, W. Wolf, H. Wollman, Пат. США 2739154, 1956; Chem. Abstrs., 50, 7143, 1956.
5. D. L. Packham, J. D. Davis, F. A. Rackley, Polymer, 11, 533, 1970.
6. R. J. Gaumans, K. A. Hodd, W. A. Holmes-Walker, Polymer, 12, 400, 702, 1971.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, В. Н. Соловьев, Докл. АН ССР, 222, 114, 1975.
8. В. Н. Соловьев, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1977.

THERMAL DEGRADATION OF POLYHEXAZO CYCLANES

*Gribkova P. N., Balykova T. N., Siling S. A., Soloviev V. N.,
Pavlova S. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V.*

Summary

Thermal degradation of polyhexazocyclanes and compounds modelling possible units of these macromolecules is investigated in vacuo of 10^{-5} torr, in the temperature range 300–600° C and in the atmosphere of water vapors. The degradation products are identified by the methods of IR and mass spectroscopy, gas-liquid and thin-layer chromatography. It is shown that the main part in the thermal degradation of polyhexazocyclanes is played by hydrolytic processes up to 450°; at higher temperatures along with hydrolysis homolytical reactions take place. On the basis of the analysis of degradation products of the model compounds a scheme of thermal degradation of polyhexazocyclanes is presented. It is proposed that water coordinatively linked with the secondary aminogroups of isoindolic cycle plays a decisive part in the process of the hydrolysis of polymers.
