

УДК 541.64:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИ-1,3-ФЕНИЛЕНКАРБОДИИМИДА  
И ПОЛИ-4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНКАРБОДИИМИДА**

**Панкратов В. А., Грибкова П. Н., Лактионов В. М.,  
Ахмедов А. И., Павлова С.-С. А., Билалов Я. М.,  
Виноградова С. В., Коршак В. В.**

В диапазоне температур 200–550° исследована термическая и термоокислительная деструкция поли-1,3-фениленкарбодиимида и поли-4,4'-дифенилметанкарбодиимида. Идентифицированы газообразные и жидкие продукты разложения поликарбодиимидов. Измерены кинетические параметры и вычислены эффективные энергии активации реакций деструкции поликарбодиимидов. Установлено значительное влияние химического строения элементарного звена поликарбодиимидов и разнозначности на их устойчивость при повышенных температурах. Найдено, что наибольшей термостабильностью обладает полимер на основе 1,3-фенилендиизоцианата.

Олиго- и поликарбодиимиды, получаемые каталитическим декарбоксированием дизоцианатов, являются перспективными полимерами [1, 2]. Однако в литературе полностью отсутствуют сведения о характере разложения их под воздействием высоких температур, поэтому интересно было провести всесторонний анализ термической и термоокислительной деструкции такого рода полимеров.

В качестве объектов настоящего исследования были выбраны поли-1,3-фениленкарбодиимид (ПКД-1) и поли-4,4'-дифенилметанкарбодиимид (ПКД-2) со степенью полимеризации  $n=100$  с концевыми фенильными группами (более высокомолекулярные поликарбодиимиды из-за плохой растворимости в органических растворителях оказались неудобными для исследования).

Синтез поликарбодиимидов осуществляли в растворе в хлорбензоле при 90° (катализатор декарбоксилирования 1,3-диметил-3-фосфолен-1-оксид (0,5 мол. %)). Мольное соотношение дизоцианат : фенилизоцианат 50 : 1, продолжительность синтеза 6 ч. Элементный состав ПКД-1: вычислено, %: C 72,41; H 3,44; N 24,10. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Найдено, %: C 72,48; H 3,40; N 24,00. Для ПКД-2 вычислено, %: C 81,55; H 4,85; N 13,59. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Найдено, %: C 81,52; H 4,83; N 13,61.

Из растворов полимеров в хлорбензоле отливали пленки толщиной 60 мкм, которые экстрагировали кипящим ацетоном 2 сут, сушили в вакууме (13,3 Па) при 60° до постоянного веса. Термическую и термоокислительную деструкцию пленок полимеров изучали в диапазоне температур 200–550° в течение 1 ч нагревания при каждой температуре на установке, позволяющей проводить опыты в вакууме 0,13 Па. Продукты распада анализировали на хроматографе. Для исследования продуктов деструкции полимеров использовали ампульную методику. Объем ампул составлял 28 мл, навеска образца 30 мг. Ампулы для исследования термической деструкции откачивали до 0,13 Па и запаивали. При исследовании термоокислительной деструкции их предварительно вакуумировали и затем заполняли чистым сухим кислородом до давления 59,8 и 33,2 кПа соответственно для ПКД-1 и ПКД-2, что составляет 2,5 моль кислорода/осново-молль полимера. Анализ газообразных продуктов деструкции осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием параллельных колонок с углем марки СКТ с зернищем 0,25–0,5 мм  $l=0,6$  м (анализ H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и с поропаком S+10% ПЭИ,  $l=1,0$  м (анализ CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>). Количественный состав жидких продуктов деструкции ПКД-1 и ПКД-2 определяли растворением остатков после деструкции в 0,5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и хроматографией на колонке  $l=1$  м, наполненной хроматоном N-AW+5% E-301, на хроматографе ЛХМ-8МД при программирующем подъеме температуры от 35 до 250° со скоростью 8 град/мин (температура испарителя 300°, газ-носитель – гелий).

По данным динамического ТГА в инертной среде (рис. 1), температура начала уменьшения в весе ПКД-1 и ПКД-2 лежит в области 475 и 390° соответственно. Интенсивное уменьшение в весе полимеров происходит в диапазоне температур 500–650° (ПКД-1) и 450–600° (ПКД-2), а коксоевые остатки при 900° составляют 75,5 и 79,0% для ПКД-2 и ПКД-1 соответственно. Основной газообразный продукт разложения ПКД-1 и ПКД-2 в инертной среде – водород, появление которого наблюдается одновременно с началом уменьшения в весе полимеров. С наличием метиленового мостика между фенильными ядрами в ПКД-2 связано, по-видимому, образование при термодеструкции в диапазоне температур 500–800° значительного (0,16 моль/осново-моль) количества метана, в то время как в тех же условиях для ПКД-1, не содержащего в своей структуре метиленовых

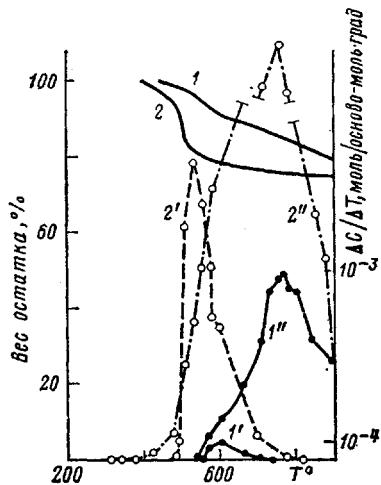


Рис. 1

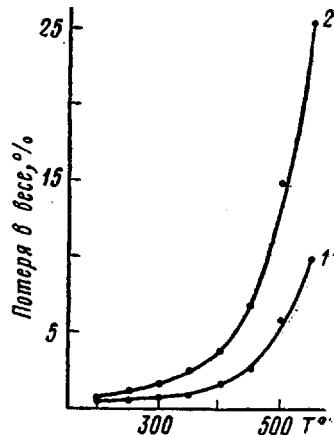


Рис. 2

Рис. 1. Динамический ТГА поликарбодиимида ПКД-1 (1) и ПКД-2 (2) в инертной среде и дифференциальные кривые образования метана (1', 2') и водорода (1'', 2'') при деструкции ПКД-1 (1', 1'') и ПКД-2 (2', 2''). Скорость нагревания 5 град/мин

Рис. 2. Изменение глубины разложения ПКД-1 (1), ПКД-2 (2) в вакууме при различных температурах

групп, количество метана в продуктах деструкции составляет всего 0,01 моль/осново-моль.

Для получения более подробной информации о процессах, происходящих при деструкции ПКД-1 и ПКД-2, а также для сравнительного изучения зависимости между термостойкостью полимеров и их химическим строением была изучена деструкция ПКД-1 и ПКД-2 в изотермических условиях нагревания в диапазоне температур 200–550° в вакууме. Исследованные полимеры практически не теряют в весе при прогревании в течение 1 ч в вакууме вплоть до 250° (рис. 2). При температурах выше 450° происходит глубокое разложение ПКД-1 и ПКД-2, сопровождающееся выделением низкомолекулярных продуктов.

По данным ГЖХ-анализа продуктов разложения ПКД-1 и ПКД-2 в вакууме, начиная с температуры 200° во всем исследованном диапазоне температур наблюдается образование (до 0,03 моль/осново-моль) CO<sub>2</sub> (таблица). Отсутствие в ИК-спектрах поликарбодиимида полосы поглощения 2270 cm<sup>-1</sup>, характерной для группы O=C=N, указывает на полную конверсию изоцианатных групп в процессе синтеза полимеров. Об этом же косвенно свидетельствуют приведенные выше данные элементного анализа, из которого видно, что определенный элементный состав полимеров близок к теоретически вычисленному.

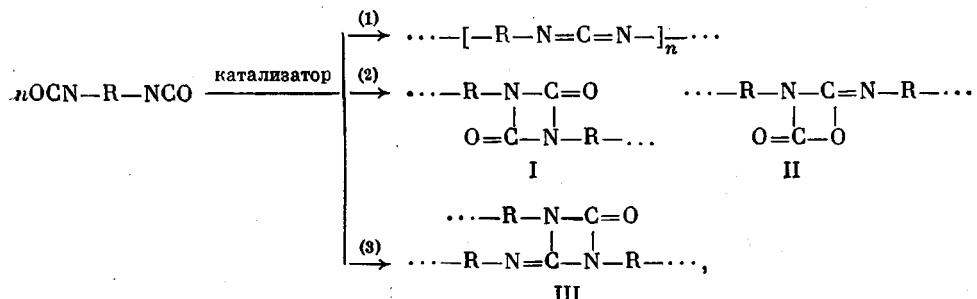
Рост температуры практически не влияет на количество выделяющегося CO<sub>2</sub>. Этот факт может быть объяснен следующим образом. В ряде работ [3, 4] показано, что при синтезе олиго- и поликарбодиимида катали-

Состав газообразных продуктов термической (а) и термоокислительной (б) деструкции ПКД-1 и ПКД-2 в течение 1 ч нагревания при каждой температуре

T°	Условия деструкции	Относительное кол-во поглощенного O <sub>2</sub> *	Общие потери веса, %	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль			
				CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
<b>ПКД-1</b>							
200	а	—	0,43	0,01	—	—	—
	б	0,0	0,40	0,01	—	—	—
250	а	—	0,46	0,01	—	—	—
	б	0,0	0,43	0,01	—	—	—
300	а	—	0,80	0,02	—	—	—
	б	0,04	0,64	0,22	0,10	—	—
350	а	—	0,89	0,02	—	—	—
	б	0,28	5,16	0,83	0,19	—	—
400	а	—	1,54	0,02	—	—	—
	б	0,51	13,16	1,39	0,28	—	—
450	а	—	2,68	0,02	—	Следы	Следы
	б	0,69	21,42	1,78	0,36	—	—
500	а	—	6,00	0,02	—	Следы	Следы
	б	0,87	28,20	1,90	0,40	—	—
550	а	—	9,80	0,02	Следы	0,04	Следы
	б	1,00	31,40	1,94	0,42	—	—
<b>ПКД-2</b>							
200	а	—	0,70	0,01	—	—	—
	б	0,0	0,00	0,01	—	—	—
250	а	—	1,10	0,01	—	—	—
	б	0,02	0,00	0,28	—	—	—
300	а	—	1,61	0,01	—	—	—
	б	0,22	0,00	0,63	0,10	—	—
350	а	—	2,50	0,01	—	—	—
	б	0,64	0,20	1,02	0,27	—	—
400	а	—	3,83	0,01	—	Следы	Следы
	б	0,85	4,78	1,68	0,37	—	—
450	а	—	6,82	0,01	—	Следы	Следы
	б	0,98	10,65	1,99	0,43	—	—
500	а	—	14,90	0,01	—	Следы	Следы
	б	1,0	20,30	2,10	0,48	—	—
550	а	—	25,50	0,01	Следы	—	—
	б	1,0	27,80	2,14	0,55	0,13	—

\* Рассчитано по отношению поглощенного O<sub>2</sub> к его исходному содержанию в системе по формуле [O<sub>2</sub>]<sub>t</sub> - [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[O<sub>2</sub>]<sub>B</sub>, где [O<sub>2</sub>]<sub>B</sub> — общее количество кислорода, введенного в ампулу, и [O<sub>2</sub>]<sub>t</sub> — количество непрореагированного кислорода в молях.

тическим декарбоксилированием дизоцианатов кроме основного процесса могут протекать побочные реакции димеризации



также (1) — основная реакция, (2) — димеризация изоцианатных групп, (3) — димеризация карбодиимида групп с изоцианатом.

Наличием такого рода дефектных звеньев в структуре поликарбодиимидов и вызвано, по-видимому, появление в газообразных продуктах разложения ПКД-1 и ПКД-2 в вакууме и в инертной среде двуокиси углерода. Это подтверждается также присутствием в ИК-спектрах ПКД-1 и ПКД-2

слабых полос поглощения, характерных для структур I, II и III в области 1720–1790  $\text{cm}^{-1}$ , которые исчезают после прогревания полимеров при 200°.

Появление окиси углерода в газообразных продуктах разложения поликарбодиимидов в вакууме замечено лишь при 500° и связано, вероятно, со вторичными реакциями восстановления двуокиси углерода на карбонизированных полимерных остатках. Таким образом, определение окислов углерода в продуктах термической деструкции поликарбодиимидов может служить количественным методом оценки их разнозвенности, вызванной наличием в цепи полимера вышеупомянутых дефектных структур.

При исследовании деструктивных процессов поликарбодиимидов необходимо также учитывать возможность структурирования их по кратным связям C–N, происходящего при температурах выше 150° [1], что, естественно,

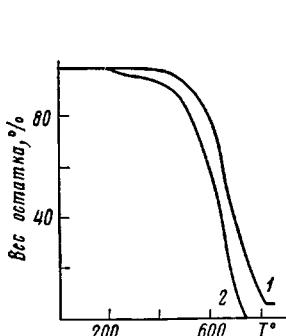


Рис. 3

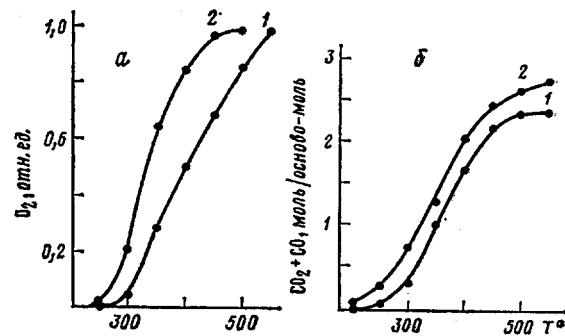


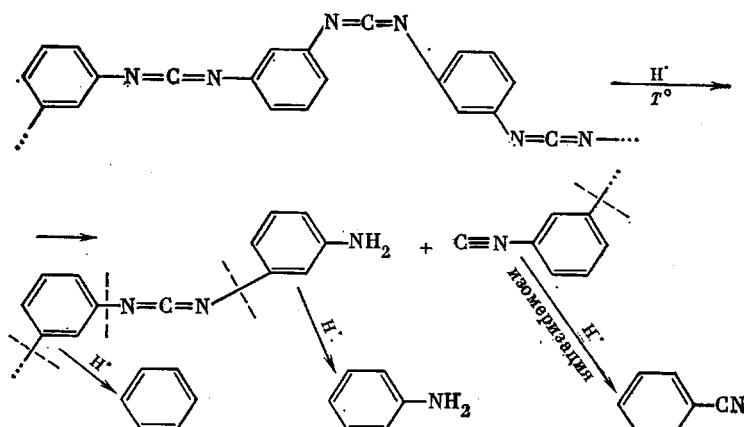
Рис. 4

Рис. 3. Динамический ТГА поликарбодиимидов ПКД-1 (1) и ПКД-2 (2) при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин

Рис. 4. Температурная зависимость относительного количества поглощенного кислорода (а) и количества окислов углерода, образующихся при окислении поликарбодиимидов (б); 1 – ПКД-1, 2 – ПКД-2

венно, будет оказывать заметное влияние на их термические характеристики.

Помимо окиси и двуокиси углерода газообразные продукты разложения ПКД-1 и ПКД-2 содержат незначительные количества метана и водорода (таблица). Жидкие продукты деструкции состоят главным образом из бензола, анилина и бензонитрила, образование которых на примере ПКД-1 можно представить следующей схемой:



Для оценки зависимости термической устойчивости поликарбодиимидов от их химического строения были изучены кинетические закономерности разложения ПКД-1 и ПКД-2 в вакууме. По графикам зависимости констант скоростей разложения поликарбодиимидов от обратной температуры вычислены значения эффективных энергий активации процессов рас-

пада, которые составляют  $134 \pm 15$  и  $84 \pm 15$  кДж/моль соответственно для ПКД-1 и ПКД-2. Это свидетельствует о большей термической устойчивости ПКД-1. Так, из рис. 2 видно, что уменьшение в весе при  $550^\circ$  ПКД-1 составляет 9,8%, тогда как для ПКД-2 эта величина равна 25,5%. Таким образом, введение метиленового мостика между фенильными ядрами в ПКД-2 заметно понижает термическую устойчивость последнего.

По данным динамического ТГА поликарбодиимидов ПКД-1 и ПКД-2 на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин (рис. 3) температура начала интенсивного распада ПКД-2 лежит на  $50^\circ$  ниже, чем ПКД-1. Полное «выгорание» полимеров происходит в диапазоне температур  $750$ – $850^\circ$ , что на  $\sim 200^\circ$  превышает эти значения для многих термостойких полимеров, таких как полиарилаты, полисульфоны и др. [5].

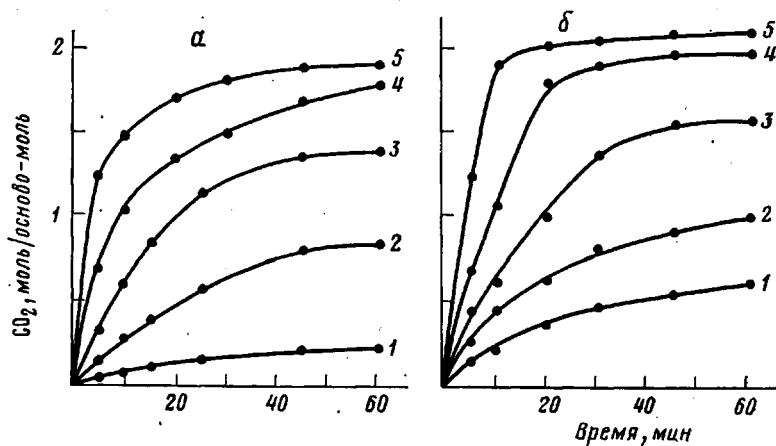
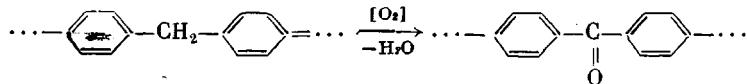


Рис. 5. Кинетические кривые образования двуокиси углерода в процессе термоокисления ПКД-1 (а) и ПКД-2 (б) при  $300$  (1),  $350$  (2),  $400$  (3),  $450$  (4) и  $500^\circ$  (5)

Подробное исследование термоокислительной деструкции полимеров в замкнутой системе в среде сухого кислорода показало, что температурные области поглощения кислорода и выделения окислов углерода различны для ПКД-1 и ПКД-2 (рис. 4). Так, например, для ПКД-2 эти значения на  $50^\circ$  ниже, чем для ПКД-1. Характерным для исследованных поликарбодиимидов является то, что при относительно низких температурах поглощение кислорода не сопровождается выделением окислов углерода. Двуокись углерода в газообразных продуктах окисления ПКД-1 и ПКД-2 является преобладающим продуктом во всем исследованном диапазоне температур (таблица), количество ее закономерно возрастает и составляет при  $550^\circ$   $1,94$  и  $2,14$  моль/осново-моль для ПКД-1 и ПКД-2. Характерным также является то, что при окислении ПКД-2 вплоть до  $350^\circ$  вес образца не уменьшается, а наоборот, увеличивается. Согласно данным работы [6], этот факт можно объяснить легкостью окисления метиленовых групп дифенилметанового фрагмента. При этом не наблюдается, как указывают авторы работы [6], распада основной цепи полимеров и заметного изменения их механической прочности. Вероятно, и в случае ПКД-2 на начальной стадии окисления основным процессом является переход мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп в карбонильные, не приводящий к разрыву макромолекулы



Следует учесть также, что образующаяся в результате окисления метиленовых групп вода может присоединяться к группам  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ , давая мочевинные фрагменты, термический и термогидролитический распад которых будет увеличивать содержание окислов углерода в продуктах разложения. Глубина разложения поликарбодиимидов в условиях термоокисления зна-

чительно выше, чем при термолизе в вакууме; уменьшение в весе при 550° возрастает более чем в 2 раза, сильно увеличиваются количества газообразных продуктов разложения.

Изучение кинетических закономерностей газовыделения при термоокислительной деструкции поликарбодиимидов показало, что образование CO<sub>2</sub> протекает, несмотря на разницу в температурах начала поглощения кислорода и газовыделения, без индукционного периода (рис. 5). Вычисленные из кинетических данных значения эффективных энергий активации образования CO<sub>2</sub> равны 74±15 и 69±15 кДж/моль для ПКД-1 и ПКД-2 соответственно. Аналогичные величины для окси углерода равны и составляют для обоих полимеров 79±10 кДж/моль.

Таким образом, из полученных данных можно заключить, что термическая и термоокислительная устойчивость поликарбодиимидов в значительной степени зависит от химического строения элементарного звена и наличия дефектных структур в полимере.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Alberino L. M., Farrissey W. J., Sayigh A. A. R.* Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 2, p. 77.
2. *Alberino L. M., Farrissey W. J., Sayigh A. A. R.* J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 7, p. 1999.
3. *Neumann W., Fischer P.* Angew. Chemie, 1962, B. 74, № 21, S. 801.
4. *Gaylord N. G., Growdle J. H.* Chem. Ind., 1955, № 6, p. 145.
5. *Лактионов В. М., Журавлева И. В., Павлова С. А., Рафиков С. Р., Салаэкин С. Н., Виноградова С. В., Кульков А. А., Коршак В. В.* Высокомолек соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 330.
6. *Серенкова И. А., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. Б, 1974, 16, № 8, с. 493.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
3.VI.1983

#### A STUDY OF THERMAL AND THERMOOXIDATIVE STABILITY OF POLY-1,3-PHENYLENECARBODIIMIDE AND POLY-4,4'-DIPHENYLMETHANE CARBODIIMIDE

*Pankratov V. A., Gribkova P. N., Laktionov V. M.,  
Ahmedov A. I., Pavlova S.-S. A., Bilalov Ya. M.,  
Vinogradova S. V., Korshak V. V.*

#### Summary

Thermal and thermooxidative destruction of poly-1,3-phenylene carbodiimide and poly-4,4'-diphenylmethane carbodiimide in a wide range of temperatures 200-550°C was investigated. Gaseous and liquid products of decomposition of polycarbodiimides were identified. Effective energies of activation for destruction reactions of polycarbodiimides were computed and their kinetics parameters measured. Significant effect of chemical structure of the elementary polycarbodiimide unit and repeating unit heterogeneity on stability of polycarbodiimides at increased temperatures was established. It was found that the highest thermostability was displayed by the polymer based on 1,3-phenylenediiisocyanate.