

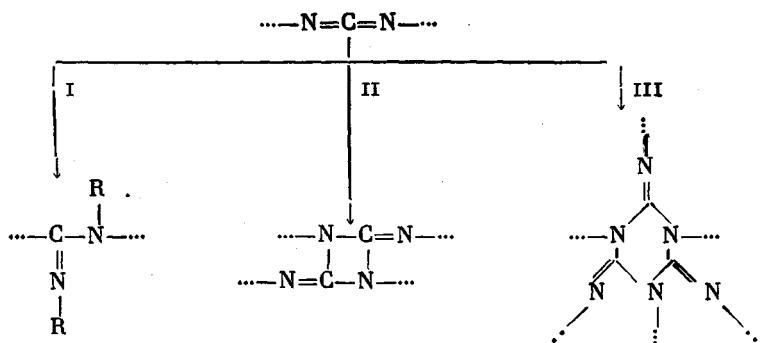
УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ОСНОВНЫЕ ФРАГМЕНТЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГО- И ПОЛИКАРБОДИМИДОВ

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

В интервале температур 250–550° исследована термическая, термоокислительная и термогидролитическая устойчивость дифенилкарбодиимида, циклического димера дифенилкарбодиимида, гексафенилизомеламина и гексафенилмеламина, моделирующих основные фрагменты сетчатых полимеров на основе олиго- и поликарбодиимидов. Проведена идентификация газообразных, жидких и твердых продуктов разложения этих соединений. Установлено, что в условиях термолиза в вакууме устойчивость модельных соединений примерно одинакова, а при термоокислении и термогидролизе наибольшей устойчивостью обладает гексафенилмеламин, наименьшей – дифенилкарбодиимид. Полученные данные позволяют рекомендовать пути направленного проведения структурирования линейных полимеров с карбодиимидными группами в цепи с целью получения наиболее термически устойчивых систем.

Для ароматических олиго- и поликарбодиимидов, синтезируемых катализитическим декарбоксилированием дизоцианатов, характерна значительная термо- и огнестойкость [1, 2]. При температурах выше 150° наблюдается структурирование этих полимеров [3], обусловленное наличием реакционноспособных групп $-N=C=N-$, что в конечном итоге приводит к образованию разнозвездных сетчатых полимеров. Наибольшее значение в процессах структурирования имеют линейная полимеризация (I), димеризация (II) и тримеризация (III) карбодиимидных групп [3–5].



По данным ИК-спектроскопии [3, 6], для олиго- и поликарбодиимидов, прогретых при 150°, характерно наличие димерных (1690) и тримерных (1640 см^{-1}) фрагментов, термостойкость которых, естественно, неодинакова. Линейная полимеризация карбодиимидов протекает в специфических условиях анионного катализа при низких температурах [5], поэтому маловероятно образование спиральных структур за счет этого процесса при термообработке олиго- и поликарбодиимидов.

С целью выяснения влияния разнозвенности и вклада каждого типа звеньев на общую термостойкость спицых полимеров на основе олиго- и

поликарбодиимидов нами была исследована в диапазоне температур 250–550° термическая, термоокислительная и термогидролитическая стойкость соединений, моделирующих основные элементы структуры этих полимеров.

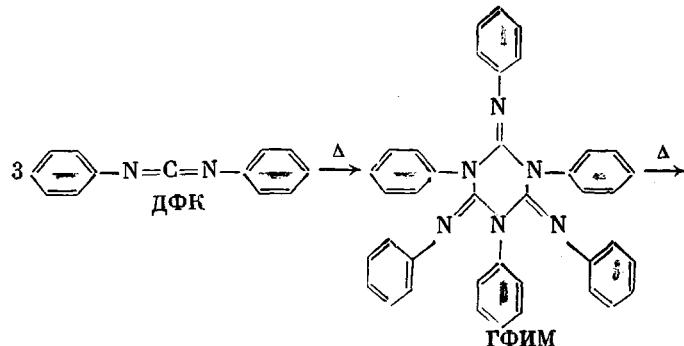
В качестве объектов исследования были выбраны дифенилкарбодиимид (ДФК), его димер (ДДФК), тример дифенилкарбодиимида – гексафенилизамеламин (ГФИМ) и изомерный ему гексафенилмеламин (ГФМ), поскольку известно [7, 8], что в определенных условиях ГФИМ изомеризуется в ГФМ. Структура и некоторые свойства модельных соединений приведены в табл. 1.

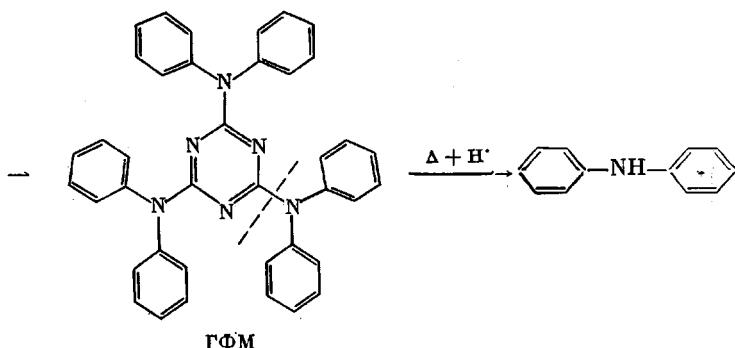
Все модельные соединения были синтезированы по известным методикам [7–11]. Очистку ДФК проводили трехкратной перегонкой в вакууме, а ГФИМ, ДДФК и ГФМ – двойной перекристаллизацией из соответствующих растворителей (табл. 1). Деструкцию модельных соединений проводили в стеклянных ампулах объемом 12 мл в условиях изотермического нагревания в течение 1 ч при каждой температуре (навеска образца ~20 мг). Ампулы для исследования термической деструкции откачивали до 0,133 Па и запаивали. При исследовании термоокислительной деструкции ампулы предварительно вакуумировали (0,133 Па) и затем заполняли чистым сухим кислородом до давления 17,65 кПа, а для термогидролиза в ампулу намораживали в вакууме пары воды (~2,3 кПа). Анализ газообразных продуктов деструкции модельных соединений осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием параллельных колонок ($l=1$ м) с углем марки СКТ зернением 0,25–0,50 мм (анализ H₂, CO, O₂, CH₄) и порапаком-S+10% ПЭИ (анализ CO₂). Абсолютную калибровку хроматографа проводили по чистым индивидуальным газам (детектор-катарометр, газ-носитель – гелий). Точность анализа при выбранном режиме была не ниже 1–3 отн.%. Жидкие и твердые продукты деструкции идентифицировали на хром-масс-спектрометре фирмы «Finnigan» (стеклянная колонка диаметром 3 мм и длиной 1,5 м, наполненная хроматоном N-AW+5% E-301) с использованием для обработки результатов ЭВМ. Относительные количества жидких и твердых продуктов деструкции определяли растворением остатков после деструкции в 0,5 мл ацетона и хроматографией на колонке длиной 1 м, наполненной хроматоном N-AW+5% E-301, на хроматографе ЛХМ-8МД при программируемом подъеме температуры от 35 до 250° со скоростью 8 град/мин (температура испарителя 300°, температура детектора-катарометра 250°, газ-носитель гелий).

Поскольку, по данным газохроматографического анализа, после нагревания при 250° в течение 1 ч ДДФК полностью распадается на дифенилкарбодиимид, а состав и количества газообразных продуктов термогидролиза ДДФК и ДФК при 400° совпадают, мы сочли целесообразным исключить ДДФК из дальнейшего рассмотрения.

Исследование термодеструкции ДФК, ГФИМ и ГФМ в вакууме в диапазоне 250–550° показало полное отсутствие газообразных продуктов разложения, за исключением следов H₂ и CH₄, которые всегда образуются при распаде ароматических соединений при температурах выше 400°. Кроме того, при термодеструкции всех модельных соединений обнаружена и идентифицирована смесь различных количеств бензола, бензонитрила, анилина, индола, дифенила, дифениламина, дифенилкарбодиимида и 9Н-карбазола. На рис. 1 в качестве примера приведены хроматограммы продуктов деструкции ДФК, ГФИМ и ГФМ при 500°.

Характерным для ДФК и ГФИМ является превращение части образца при термообработке в ГФМ, т. е. происходит изомеризация ГФИМ в ГФМ, а ДФК вначале циклотримеризуется в ГФИМ и затем уже идет его изомеризация. Источником дифениламина в продуктах разложения следует считать, по-видимому, ГФМ.





Увеличение содержания в продуктах деструкции дифениламина при переходе от ДФК и ГФМ (рис. 1) также служит косвенным подтверждением вышеуказанной схемы взаимопревращений и разложения исследуемых модельных соединений при повышенных температурах.

Основным продуктом разложения ДФК в вакууме является анилин, в то же время при распаде ГФМ он образуется в значительно меньших количествах (рис. 1).

Температурные области поглощения кислорода и выделения окиси и двуокиси углерода при термоокислительной деструкции различны для исследованных модельных соединений (табл. 2). Поглощение кислорода ДФК начинается при 300° , для ГФИМ и ГФМ эти температуры равны соответственно 250 и 375° . В процессе термоокислительной деструкции модельных соединений одновременно с поглощением кислорода наблюдается выделение двуокиси и окиси углерода. При этом двуокись углерода до 500° является преобладающим газообразным продуктом термоокисления (табл. 2), количества ее при температуре 400° составляют 0,306, 0,447 и 0,131 моль/моль для ДФК, ГФИМ и ГФМ соответственно. Характерно, что, несмотря на то что начальная температура окисления ГФИМ на 50° выше, чем для ДФК, последний оказывается при более высоких температурах устойчивее, чем ГФИМ (рис. 2, а). Наибольшую термоокислительную стойкость до 400° имеет ГФМ, а при температуре выше 450° в наименьшей степени подвержен окислительной деструкции ДФК. Количество окиси углерода в продуктах термоокислительной деструкции модельных соединений непрерывно возрастает с ростом температуры (рис. 2, б), причем для ДФК характерен практически линейный рост ее содержания с подъемом температуры от 350 до 550° , тогда как для ГФИМ и ГФМ наблюдаемое первоначальное су-

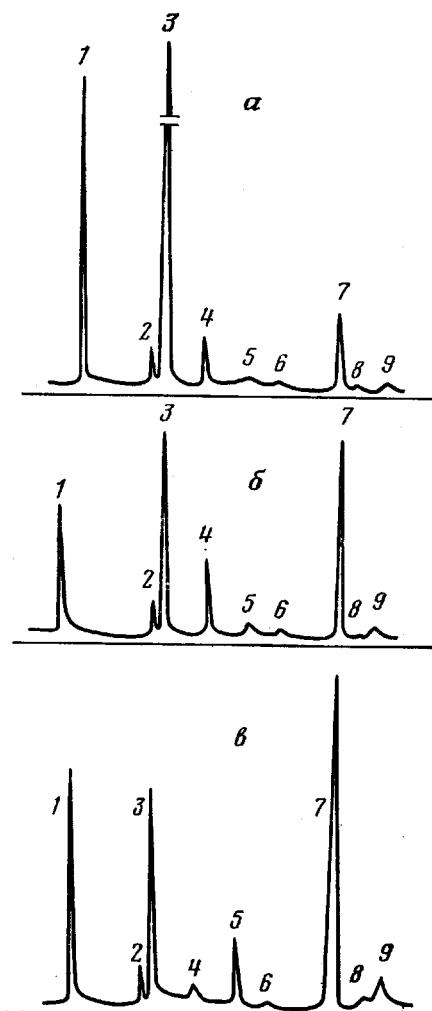


Рис. 1. Хроматограммы жидких и твердых продуктов разложения ДФК (а), ГФИМ (б) и ГФМ (в) в вакууме при 500° . 1 – бензол, 2 – бензонитрил, 3 – анилин, 4 – не идентифицирован, 5 – индол, 6 – дифенил, 7 – дифениламин, 8 – дифенилкарбодиимид, 9 – 9Н-карбазол

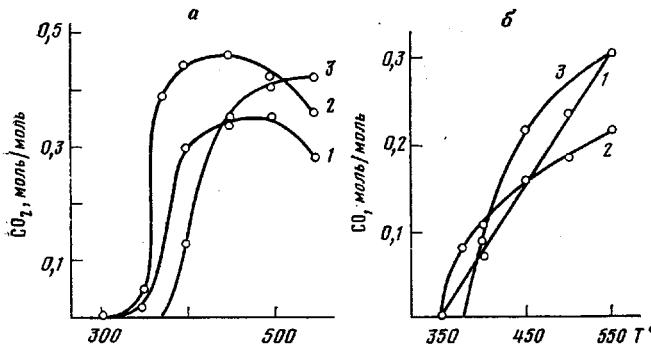


Рис. 2

Рис. 2. Количество CO_2 (а) и CO (б), образующихся при деструкции ДФК (1), ГФИМ (2) и ГФМ (3) в присутствии кислорода в зависимости от температуры. Здесь и на рис. 3 количество CO_2 или CO дано в молях на 1 моль ДФК или на $\frac{1}{3}$ моля ГФИМ и ГФМ

Рис. 3. Количество двуокиси углерода, образующейся при деструкции ДФК (1), ГФИМ (2) и ГФМ (3) в атмосфере насыщенных паров воды в зависимости от температуры

щественное увеличение количества CO в продуктах разложения (350–450° для ГФИМ и 400–450° для ГФМ) сменяется при дальнейшем повышении температуры уменьшением скорости образования окиси углерода.

В отличие от термодеструкции в низкомолекулярных продуктах термоокислительной деструкции ДФК и ГФИМ наблюдается уменьшение содержания дифениламина, что может быть объяснено как его окислением, так и замедлением изомеризации ГФИМ в ГФМ в присутствии кислорода. В целом качественный состав жидких и твердых продуктов окисления модельных соединений такой же, как при термолизе в вакууме, с той лишь разницей, что содержание анилина возрастает и наблюдается образование фенола.

Единственным газообразным продуктом термогидролиза исследованных модельных соединений является двуокись углерода (табл. 2). Наименьшей стойкостью к действию паров воды при высокой температуре обладают ДФК и ГФИМ (рис. 3). Их распад начинается при температуре ниже 250°,

Таблица 1

Исследованные модельные соединения

Соединение	Структурная формула	Температура плавления, °С		Характерные полосы поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹
		эксперимент	лит. данные	
ДФК	$\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$	141/200 Па (т. кип.)	119–121/60 Па [9]	2130–2145 ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$)
ГФИМ	$\begin{array}{c} \text{NPh} \\ \\ \text{Ph}-\text{N} \quad \text{N}-\text{Ph} \\ \quad \\ \text{PhN} \quad \text{N} \quad \text{NPh} \end{array}$	196,5–197,5 (бензол : гептан = 1 : 3)	196 [11]	1640±5 ($\text{C}=\text{N}$)
ГФМ	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{Ph} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{Ph} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	302,5–303,0 (нитробензол)	292,5–293,0 [7]	1530±5 ($\text{C}=\text{N}$ в триазиновом цикле)
ДДФК	$\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ $\text{PhN}=\text{C}-\text{N}-\text{Ph}$	(бензол : спирт = 1 : 1)	162,0–163,5 [10]	1690±10 ($\text{C}=\text{N}$)

Таблица 2

Состав газообразных продуктов термической (а), термоокислительной (б) и термогидролитической (в) деструкции модельных соединений в течение 1 ч нагревания при каждой температуре

T°	Условия деструкции	Газообразные продукты деструкции, моль/моль *		Относительное количество поглощенного кислорода **
		CO ₂	CO	
Дифенилкарбодимид				
250	а	—	—	—
	б	—	—	—
	в	0,281	—	—
300	а	—	—	—
	б	0,004	—	0,042
	в	0,375	—	—
350	а	—	—	—
	б	0,021	0,009	0,115
	в	0,444	—	—
400	а	—	—	—
	б	0,306	0,078	0,555
	в	0,561	—	—
450	а	—	—	—
	б	0,345	0,166	1,000
	в	0,582	—	—
500	а***	—	—	—
	б	0,350	0,248	1,000
	в	0,451	—	—
550	а***	—	—	—
	б	0,284	0,316	1,000
	в	0,515	—	—
Гексафенилизомеламин				
250	а	—	—	—
	б	—	—	—
	в	0,044	—	—
300	а	—	—	—
	б	—	—	—
	в	0,166	—	—
350	а	—	—	—
	б	0,055	0,013	0,124
	в	0,333	—	—
375	а	—	—	—
	б	0,398	0,085	0,291
	в	0,452	—	—
400	а	—	—	—
	б	0,447	0,112	0,326
	в	0,515	—	—
450	а	—	—	—
	б	0,461	0,166	1,000
	в	0,531	—	—
500	а***	—	—	—
	б	0,425	0,194	1,000
	в	0,503	—	—
550	а	—	—	—
	б	0,367	0,223	1,000
	в	0,487	—	—
Гексафенилмеламин				
300	а	—	—	—
	б	—	—	—
	в	—	—	—
350	а	—	—	—
	б	—	—	—
	в	—	—	—

Т°	Условия деструкции	Газообразные продукты деструкции, моль/моль *		Относительное количество поглощенного кислорода **
		CO ₂	CO	
Гексафенилмеламин				
375	а	—	—	—
	б	0,003	—	0,012
	в	—	—	—
400	а	—	—	—
	б	0,131	0,090	0,154
	в	0,003	—	—
450	а	—	—	—
	б	0,351	0,222	0,326
	в	0,073	—	—
500	а ***	—	—	—
	б	0,412	0,245	1,000
	в	0,124	—	—
550	а	—	—	—
	б	0,429	0,311	1,000
	в	0,319	—	—

* Для получения сопоставимых результатов количества газообразных продуктов деструкции модельных соединений рассчитаны из данных анализа в молях на 1 моль дифенилкарбодиимида или на $\frac{1}{3}$ моля ГФИМ и ГФМ.

** Отношение поглощенного O₂ к его исходному содержанию в системе, рассчитанное по формуле $[O_2]_B - [O_2]_t/[O_2]_B$, где [O₂]_B — общее количество кислорода, введенного в ампулу в молях; [O₂]_t — количество непрореагированного O₂ в молях.

*** В газообразных продуктах деструкции обнаружены следы CH₄ и H₂.

в то время как ГФМ начинает разлагаться с выделением CO₂ лишь при 400°. Максимальное количество CO₂ при 550° составляет 0,319 моль/моль для ГФМ, тогда как для ДФК и ГФИМ эти значения равны 0,515 и 0,487 моль/моль соединения соответственно. Судя по характеру кривых выделения CO₂ (рис. 3), термогидролиз ДФК и ГФИМ протекает по одинаковому механизму, однако в целом стойкость ГФИМ к термогидролизу выше, чем у ДФК. Основную часть жидких продуктов термогидролиза ДФК составляет анилин, количество бензола весьма незначительно, а бензонитрил, дифениламин и 9Н-карбазол полностью отсутствуют. В продуктах разложения ГФИМ содержание анилина и дифениламина такое же, как при термолизе в вакууме. Основным продуктом термогидролиза ГФМ остается дифениламин. По-видимому, наличие паров воды в условиях воздействия высоких температур подавляет тримеризацию дифенилкарбодиимида, однако наблюдается изомеризация изомеламина в нормальную форму.

Таким образом, если в условиях термолиза в вакууме устойчивость исследованных модельных соединений примерно одинакова (образование твердых и жидких продуктов деструкции наблюдается при температуре выше 400°), то термоокислительная стойкость продуктов циклотримеризации дифенилкарбодиимида — гексафенилизомеламина и гексафенилмеламина — заметно выше, чем исходного мономера. В условиях же термогидролиза ГФМ начинает распадаться при 400°, т. е. на 150° выше, чем связь $-N=C=N-$ в карбодиимиде и изомеламиновый цикл.

В целом из полученных данных по термической, термоокислительной и термогидролитической деструкции соединений, моделирующих основные фрагменты линейных и сетчатых полимеров на основе олиго- и поликарбодиимидов, можно заключить, что увеличение термостойкости этих полимеров может быть достигнуто их структурированием в условиях, обеспечивающих преимущественное протекание полициклотримеризации карбодиимидных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bernard D. L., Doheny A. J.* Pat. 1802082 (BDR).— Printed in Chem. Abstrs., 1969, v. 71, № 14, p. 62063.
2. *La Spina A., Vogel J., Piechota H., Schliebs R.* Pat. 2100621 (BDR).— Printed in Chem. Abstrs., 1972, v. 77, № 24(I), p. 153486.
3. *Alberino L. M., Farrissey W. J., Sayigh A. A. R.* J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 7, p. 1999.
4. *Campbell T. W., Smeltz K. C.* J. Organ. Chem., 1963, v. 28, № 8, p. 2069.
5. *Robinson G. J.* Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3901.
6. *Alberino L. M., Farrissey W. J., Sayigh A. A. R.* Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 2, p. 77.
7. *Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В., Кузнецов С. Н., Митина Л. И.* ВИНИТИ, Деп. № 5844-81, 1974.
8. *Линдеман С. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Кузнецов С. Н., Панкратов В. А.* Кристаллография, 1982, т. 27, № 1, с. 65.
9. *Campbell T. W., Monagle J. J., Foldt V. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 19, p. 3673.
10. *Richter R.* Chem. Ber., 1968, B. 101, № 1, S. 174.
11. *Busch M., Blume G., Pungs E.* J. Prakt. Chem., 1909, B. 79, № 4, S. 519.

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

Поступила в редакцию
20.XI.1982

THERMAL TRANSFORMATIONS OF THE COMPOUNDS, MODELING MAJOR FRAGMENTS OF NETWORK POLYMERS BASED ON OLIGO- AND POLYCARBODIIMIDES

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

Summary

Thermal, thermooxidative and thermohydrolytic stability of the compounds of diphenylcarbodiimide, cyclic dimer of diphenylcarbodiimide, hexaphenylisomelamine and of hexaphenylmelamine, that simulate major fragments of network polymers based on oligo- and polycarbodiimides were examined in the 250–550° temperature range. Identification of gaseous, liquid and solid products of decomposition of these compounds was performed. It was found, that all of the model compounds were almost equally stable during thermolysis in vacuum, while towards thermooxidation and thermohydrolysis the highest stability was demonstrated by hexaphenylmelamine and the lowest – by diphenylcarbodiimide. The data obtained allow to suggest the ways for a directed performance of the structuring of linear polymers containing carbodiimide groups within the chain, in order to produce systems with maximal thermal stability.