

УДК 541.64 : 542.954 : 536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПОЛИ-*n*,*n'*-ТЕРЕФТАЛОИЛ-Н-МЕТИЛГИДРАЗИДЕ
И ПОЛИ-*n*,*n'*-ТЕРЕФТАЛОИЛ-Н-МЕТИЛГИДРАЗИД-
1,3,4-ОКСАДИАЗОЛАХ**

***Берестнева Г. Л., Бибилейшивили Д. В., Журавлева И. В.,*
Комарова Л. И., Волохина А. В., Раскина А. Б.,
*Коршак В. В.***

Изучены закономерности химических превращений, происходящих в поли-*n*,*n'*-терефталоил-Н-метилгидразид-1,3,4-оксадиазолах под влиянием термических воздействий в широком диапазоне температур. Установлено, что N-метилгидразидные фрагменты макромолекул в условиях термических воздействий претерпевают не внутримолекулярную циклизацию, как их незамещенный аналог, а межмолекулярную дегидратацию, приводящую к образованию межмолекулярных сшивок. На основе квазизотермического термогравиметрического анализа разработан метод количественной оценки содержания различных фрагментов в сополимере.

Разработка эффективного метода синтеза поли-*n*,*n'*-терефталоил-Н-метилгидразид-1,3,4-оксадиазолов (ПМГ-ОД) на основе доступного сырья — терефталевой кислоты, диметилтерефталата, гидразинсульфата, олеума [1], а также технологии переработки этих сополимеров в условиях «реакционного формования» в волокна [2] привлекла к ним широкое внимание. Возможность реализации в волокнах ПМГ-ОД высоких прочностных свойств [1] предопределила необходимость изучения термического поведения этих сополимеров. Согласно представлениям [3], термическая устойчивость полимеров разнозвенного строения в существенной мере зависит от термической устойчивости более «слабых» фрагментов цепей макромолекул. Поскольку 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол, моделирующий *n*,*n'*-фенилен-1,3,4-оксадиазольные (ОД) фрагменты в цепях, сохраняет устойчивость до 450° [4], а N-метил-N,N'-дibenзоилигидразин, моделирующий *n*,*n'*-терефталоил-Н-метилгидразидные (МГ) фрагменты в макромолекулах, претерпевает превращения уже при температурах выше 250° [5], можно было полагать, что термическая устойчивость ПМГ-ОД будет в значительной степени определяться устойчивостью менее термостойких линейных МГ-фрагментов. В связи с этим целью настоящего исследования было проведение сравнительного изучения характера термических превращений, происходящих в поли-*n*,*n'*-терефталоил-Н-метилгидразиде (ПМГ) и ПМГ-ОД, содержащих в определенном отношении МГ- и ОД-фрагменты в цепях макромолекул.

Синтез сополимеров ПМГ-ОД, образующихся при использовании ТФК и ДМТ в различном мольном соотношении, и ПМГ приведен в статьях [6, 7], синтез ПОД — в работе [8]. Основные характеристики исследуемых полимеров представлены в таблице.

Изучение химических превращений, происходящих в полимерах под влиянием термических воздействий в изотермических условиях в диапазоне температур 200–500°, проводили с помощью реакционной газовой хроматографии [9]. Состав летучих, образующихся в результате термических воздействий, анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД; воду, метanol, газы (CO₂, CO, N₂, CH₄) определяли детектором по теплопроводности с использованием программируемого подъема температуры (16 град/мин до 150°), колонки 2,2 м, наполненной Рогарак-Q (газ-носитель аргон (20 мл/мин)). Динамический ТГА полимеров проводили в атмосфере аргона на тер-

мовесах В-60 фирмы «Setaram» с параллельным хроматографированием газообразных продуктов термодеструкции при скорости подъема температуры 5 град/мин, а также на воздухе в условиях квазизотермического режима нагревания образца («Q-Derivatograph 1500-D» фирмы MOM). ИК-спектры полимеров, образующихся на разных этапах превращения, снимали на спектрофотометре UR-20; объекты исследования — тонкие пленки полимеров (10 мкм) — наносили на поверхность пластинки КBr и затем подвергали термической обработке в вакууме при 325° в соответствии с результатами изучения кинетики дегидратации. Величину температуры размягчения полимеров оценивали на основании результатов термомеханических испытаний.

Газохроматографическое исследование состава летучих продуктов, образующихся при кратковременных термических воздействиях на ПМГ и сополимеры I—III, показало, что изотермическое нагревание образцов, свободных от сорбционной влаги, в среде инертного газа в диапазоне температур 150—250° (время нагревания 10 мин) не сопровождалось выделением каких-либо летучих продуктов; при температурах, превышающих 250°, наблюдалось выделение паров воды, причем с увеличением температуры интенсивность ее образования возрастала. При температурах $\geq 330^\circ$ в составе летучих продуктов наряду с парами воды регистрировали наличие CO₂, CO, N₂, CH₄, что, согласно работе [4], свидетельствует об интенсификации деструктивных процессов в МГ-фрагментах макромолекул. Поэтому представлялось целесообразным рассмотреть более детально характер химических превращений, протекающих в ПМГ и сополимерах I—III в температурных интервалах 250—300° и 330—350°.

Предварительно было установлено, что дегидратация в ПМГ и сополимерах I—III наблюдается лишь при температурах, превышающих их температуры размягчения (таблица). Как видно из кинетических кривых термической дегидратации ПМГ и сополимеров I—III, с увеличением температуры реакции возрастают глубина и интенсивность превращения (рис. 1, а, б); во всех случаях величина максимально достигаемой степени дегидратации при температуре реакции 325°, оцениваемая отношением числа молей воды, образующихся на заключительных этапах реакции, к общему количеству молей МГ-фрагментов в ПМГ или сополимерах I—III, составляло несколько менее половины мольной доли МГ-фрагментов в полимерном реагенте (количественное содержание МГ фрагментов определялось по методике [6] (рис. 2, б).

Поскольку N-метил-N,N'-дibenзоилгидразин, низкомолекулярный аналог ПМГ, при термических воздействиях ($T_p > T_{\text{пл}}$) претерпевает не внутримолекулярную циклизацию, как его незамещенный низкомолекулярный аналог (N,N'-дibenзоилгидразин), а межмолекулярную дегидратацию [5], можно было предположить, что аналогичный процесс имеет место и в МГ-фрагментах макромолекул. С этой целью было проведено сравнительное изучение ИК-спектров полимеров ПМГ, образующихся на разных этапах термического превращения (ПМГ-Т) и сополимера II ($T_p = 325^\circ$). Анализ полученных ИК-спектров показал, что термическая дегидратация ПМГ сопровождается лишь практически полным исчезнове-

Свойства ПМГ, сополимеров I—III и ПОД

| Полимер | Мольное соотношение ДМТ : ТФК *, используемое при синтезе | $\eta_{\text{пр}}$ (0,5%-ный раствор полимера) на заключительной стадии синтеза, дл/г | $T_{\text{разм}}$ | $\eta_{\text{пр}}$ (96%-ная H ₂ SO ₄), дл/г | | Соотношение МГ- и ОД-фрагментов в полимере по Q-TGA |
|---------|---|---|-------------------|--|----------------------|---|
| | | | | исходный полимер | после термообработки | |
| ПМГ | 1,0 | 0,45 ** | 240 | 0,05 | 0,10 | 1 : 0 |
| I | 0,75 : 0,25 | 3,92 | 260 | 0,08 | 0,13 | 0,70 : 0,30 |
| II | 0,50 : 0,50 | 4,05 | 285 | 0,13 | 0,18 | 0,44 : 0,56 |
| III | 0,25 : 0,75 | 4,20 | 305 | 0,21 | 0,24 | 0,21 : 0,79 |
| ПОД | 0,1 | 2,60 | 330 | 2,60 | 2,60 | 0 : 1 |

* ДМТ — диметилтерфталат, ТФК — терефталевая кислота.

** Для 0,5%-ного раствора ПМГ в ДМСО.

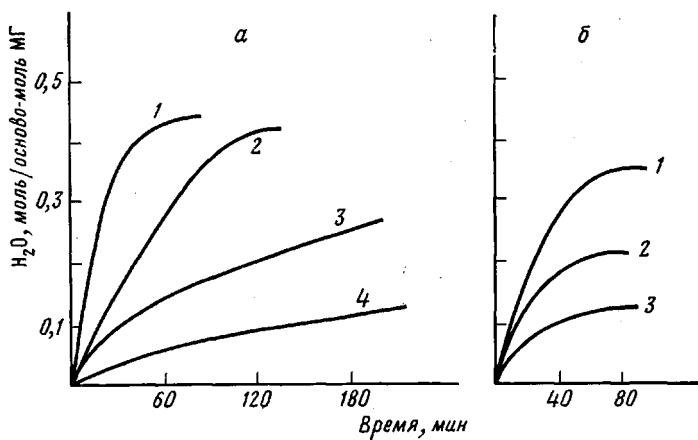


Рис. 1. Кинетические кривые термической дегидратации ПМГ (а) и ПМГ-ОД (б). а: 1 – 325, 2 – 300, 3 – 275, 4 – 250°; б: 1 – сополимер I, 2 – II, 3 – III; 325°

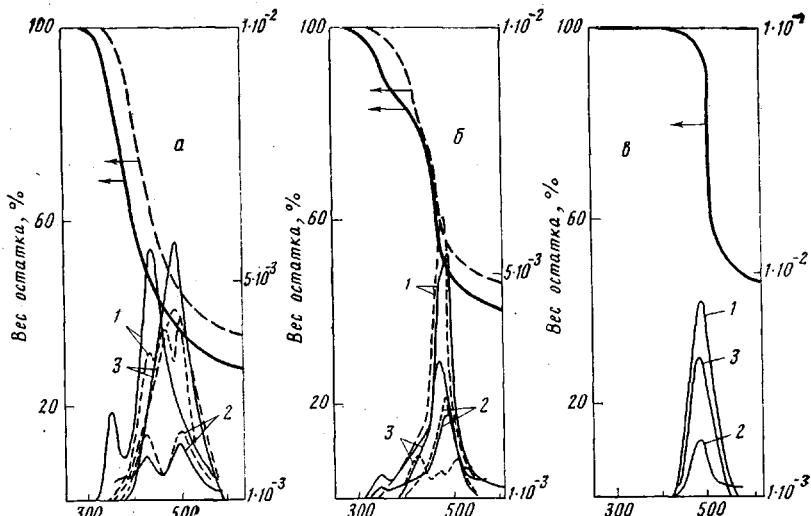
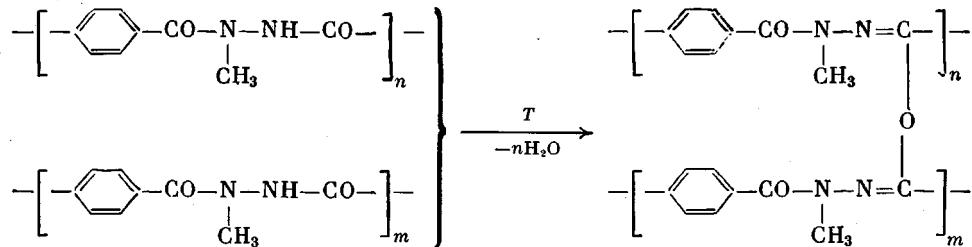


Рис. 2. Интегральные кривые потери веса и дифференциальные кривые газовыделения в моль/осново-моль · град. а: сплошные линии – ПМГ, штриховые – ПМГ-Т; б: сплошные линии – сополимер II, штриховые – II-Т; в: ПОД; 1 – CO₂, 2 – CO, 3 – N₂

нием полос поглощения в области 3200–3300 см⁻¹ (валентные колебания NH-группы). В спектре полимера ПМГ-Т, образующегося на заключительных стадиях превращения, сохранялись полосы поглощения валентных колебаний CH₃-группы (2900–3000 см⁻¹) и валентных колебаний карбонильной группы при 1660 см⁻¹ (интенсивность этой полосы при термических воздействиях убывала); в области валентных колебаний связи >C=N – появлялась полоса 1565 см⁻¹, наблюдаемая также в спектре продукта межмолекулярной дегидратации N-метил-N,N'-дibenзоилгидразина [5]; в области от 700 до 1500 см⁻¹ особых изменений не наблюдалось. Результаты проведенного анализа свидетельствуют о сохранности основных структурных элементов в полимере, образующемся в результате термической дегидратации ПМГ. В ИК-спектре сополимера II наряду с вышеуказанными полосами поглощения, характерными для МГ-фрагментов (3200–3300 см⁻¹, 1660 и 2900–3000 см⁻¹), имеется интенсивный максимум поглощения при 1550 см⁻¹, который, согласно работе [10], обусловлен колебанием связей >C=N – в ОД-цикле. В ИК-спектре сополимера (II-Т), образовавшегося в результате термических превращений, сохранились полосы поглощения при 2900–3000 и 1660 см⁻¹. Кроме того, наблюдался дублет с максимумом и при 1550 и 1565 см⁻¹ соответственно. Возник-

новение его могло быть обусловлено образованием в полимере в результате термической дегидратации связи $>\text{C}=\text{N}-$, отличной от $>\text{C}=\text{N}-$ в 1,3,4-оксадиазольном цикле.

Поскольку, согласно работе [5], термическая дегидратация N-метил-N,N'-дibenзоилгидразина сопровождается образованием бис-N-метилбензамида метиноксида [5], можно было полагать, что МГ-фрагменты макромолекул претерпевают аналогичные превращения, приводящие в случае полимеров к образованию сшитых структур типа



Образующиеся в результате термической дегидратации ПМГ-Т и сополимеры I-Т, II-Т и III-Т при растворении в концентрированной серной кислоте претерпевают, как и исходный полимер, глубокую деструкцию (величина $\eta_{\text{пп}}$ уменьшается более чем на порядок (таблица)), в то время как ПОД устойчивы в конц. H_2SO_4 . Это позволяет считать, что в отличие от незамещенных полигидразидов ПМГ сополимеры I-III, содержащие МГ-фрагменты, в условиях термических воздействий не превращаются в ПОД. По-видимому, межмолекулярный характер дегидратации обусловлен наличием в МГ-фрагменте лишь одной группировки --NHCO=



с подвижным атомом водорода. Таким образом, термическая дегидратация ПМГ и сополимеров, содержащих МГ-фрагменты, не приводит к глубоким изменениям в структуре полимера, что в свою очередь должно оказывать влияние на термические характеристики образующихся в результате этих превращений полимеров – ПМГ-Т и сополимеров I-Т, II-Т, III-Т.

В связи с этим было проведено сравнительное изучение термической устойчивости в среде аргона ПМГ, ПМГ-Т, сополимеров I-II и полимеров, образующихся в результате их термической дегидратации, а также ПОД. Из совместного рассмотрения полученных интегральных кривых ТГА и дифференциальных кривых газоизделения ПМГ, ПМГ-Т, сополимеров II, II-Т и ПОД (рис. 2) следует, что начало разложения ПОД в условиях ТГА лежит в области более высоких температур ($440-450^\circ$), чем ПМГ-Т и II-Т, и сопровождается выделением CO_2 , CO и N_2 . Термическая деструкция ПМГ и ПМГ-Т, а также сополимеров II и II-Т (рис. 2, а, б) развивается идентично; начало разложения наблюдается в одной и той же температурной области ($330-350^\circ$), в составе газообразных продуктов деструкции во всем изученном диапазоне температур регистрируются одни и те же летучие (CO_2 , CO , N_2 , H_2 , CH_4). Отсутствие качественных различий в термическом поведении ПМГ и ПМГ-Т подтверждает представление о том, что эти полимеры построены из однотипных фрагментов. Из сопоставления количеств продуктов, образующихся в одинаковых условиях деструкции ПМГ и ПМГ-Т, а также II и II-Т, следует, что межмолекулярная дегидратация не оказывает существенного влияния на характер разложения во всем исследованном интервале температур; некоторые различия наблюдаются лишь в содержании летучих продуктов, образующихся на начальных стадиях разложения.

Более наглядно различия проявляются при изучении термической деструкции ПМГ и ПМГ-ОД в условиях квазизотермического термогравиметрического анализа (Q-ТГА) [11].

Проведенное исследование позволило установить, что первая стадия интенсивной потери веса происходит при 380° . Сравнительный анализ процессов деструкции ПМГ и сополимеров показал, что относительные

потери веса при 380° зависят от содержания МГ-фрагментов в макромолекулах и убывают симбатно с уменьшением их содержания. Поскольку в выбранных условиях проведения ТГА первая стадия деструкции ПОД наблюдается при $440-450^\circ$, оказалось возможным применить этот метод для оценки содержания МГ-фрагментов в макромолекулах сополимеров ПМГ-ОД. Предварительно для подтверждения правомочности такого подхода были изучены кривые Q-TGA механических смесей гомополимеров ПМГ и ПОД, взятых в определенных соотношениях (мольную долю МГ-фрагментов в смесях варьировали от 0,125 до 1,00). Анализ кривых Q-TGA смесей этих полимеров показал, что первая стадия деструкции также всегда проявлялась при $360-380^\circ$ ($T_{\text{макс}}=380^\circ$). Величина относительной потери веса у образца ПМГ при этих температурах составляет $\sim 25\%$ и убывает пропорционально мольной доле МГ-фрагментов в смеси. Полученные результаты были использованы для решения обратной задачи — определения мольной доли МГ-фрагментов в сополимере на основании величины относительной потери веса образца. Для анализа были использованы образцы сополимеров I—III, свободные от сорбционной влаги. Как видно из приведенных в таблице данных, величина мольной доли МГ-фрагментов в синтезированных сополимерах близка к величине их мольной доли в смеси сомономеров. Можно полагать, что Q-TGA может быть эффективно использован для оценки содержания МГ-фрагментов в сополимерах.

Таким образом, из анализа результатов проведенных исследований следует, что при термических воздействиях МГ-фрагменты в макромолекулах гомополимера ПМГ или сополимеров ПМГ-ОД претерпевают в температурном интервале $250-330^\circ$ межмолекулярную дегидратацию, приводящую к спшиванию полимерных цепей, а при температурах, превышающих 330° , интенсифицируются деструктивные процессы, сопровождаемые разрывом основной полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bach H. C., Dobinson F., Lea K. R., Saunders I. H. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 2125.
2. Bach H. C., Dobinson F. Pat. 2257706 (BRD).—Printed in Chem Abstrs, 1973, v. 79, p. 43592.
3. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 410.
4. Коршак В. В., Хомутов В. А., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 26.
5. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Бибилейшвили Д. В., Кравченко Т. В., Петровский П. В., Тимофеева Г. И. Сообщ. АН ГССР, 1982, № 3, с. 525.
6. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Бибилейшвили Д. В., Петровский П. В., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1148.
7. Раскина А. Б., Гусева М. А., Шаблыгин М. В., Бондарева Л. В., Волохина А. В., Берестнева Г. Л., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 54.
8. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Волохина А. В., Раскина А. Б., Бибилейшвили Д. В., Петровский П. В., Астафьев С. А., Окромчедлидзе Н. П., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 36.
9. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 710.
10. Nosegawa M., Unishi T. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 2, p. 237.
11. Paulik J., Paulik F. Anal. Chem. Acta, 1971, v. 56, p. 238.

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

Поступила в редакцию
20.I.1984