

УДК 541.64:536.4:547.551

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИФЕНИЛАМИНА

© 2007 г. С. Ж. Озкан, Г. П. Карпачева, А. В. Орлов, М. А. Дзюбина

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

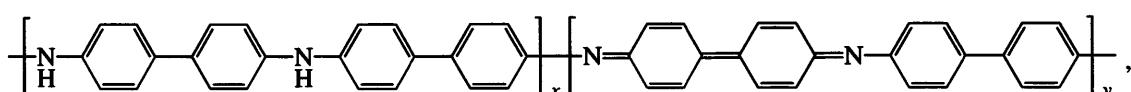
Поступила в редакцию 11.05.2006 г.
Принята в печать 28.09.2006 г.

Исследована термическая стабильность полидифениламина, синтезированного химической окислительной полимеризацией дифениламина. Установлено, что основные процессы термической деструкции полидифениламина начинаются при 600–650°C, а термоокислительной деструкции – при 450°C. Показано, что в ходе термического окисления допированного полидифениламина происходит удаление допанта, и при дальнейшем повышении температуры он ведет себя подобно нейтральному полимеру.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами установлено, что процесс роста цепи полидифениламина протекает по типу C–C-присоединения, а не N–C, как в случае анилина

[1]. В результате формируется полимер дифениламина, в структуре которого фрагменты из двух сочлененных в *пара*-положении фенильных колец чередуются с аминогруппами:



где $x \gg y$.

Представлялось целесообразным выяснить, как влияет на термическую стабильность полимера введение в полианилиновую цепь дополнительного ароматического фрагмента.

В настоящей работе представлены результаты исследования термического поведения химически синтезированного полидифениламина в допированной и дедопированной (нейтральной) формах по сравнению с полианилином и поли-*n*-фениленом. Рассмотрено влияние способа получения полидифениламина на его термическое поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики подготовки реагентов и методы синтеза полимеров дифениламина в растворе сер-

ной кислоты, смеси H_2SO_4 –*трет*-бутилол и в межфазных условиях описаны в работе [2].

Термический анализ нефракционированных полимеров дифениламина в допированной и дедопированной формах осуществляли на дериватографе ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия) в динамическом режиме нагревания в интервале 20–400 и 20–800°C на воздухе и в токе аргона. Навеска полимеров 100 мг, скорость нагревания 2.5 и 5 град/мин, ток аргона 50 мл/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Анализ образцов проводили в платиновой кювете.

Калориметрические исследования полидифениламина выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 в интервале от комнатной температуры до 300°C при

E-mail: ozkan@ips.ac.ru (Озкан Света Жираслановна).

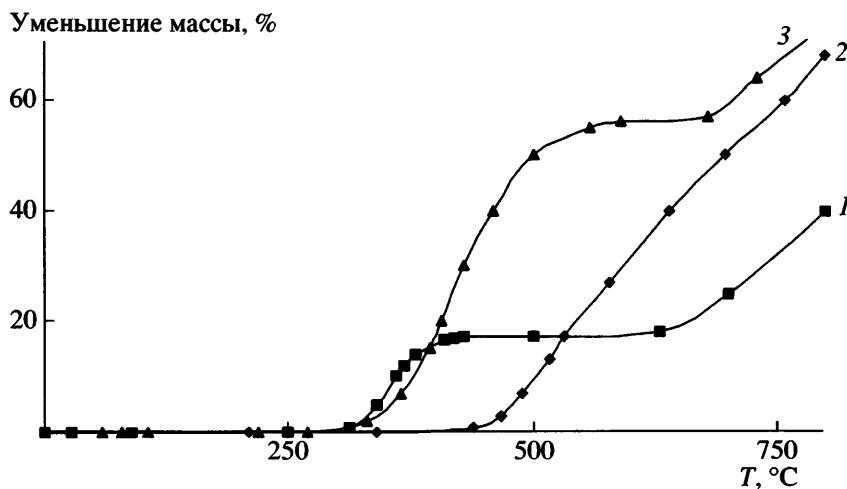


Рис. 1. Температурная зависимость уменьшения массы полимеров дифениламина в нейтральной форме при нагревании до 800°C со скоростью 5 град/мин в токе аргона (1, 3) и на воздухе (2). Полидифениламин получен межфазной полимеризацией (1, 2) и полимеризацией в смеси H_2SO_4 -*трем*-бутанол (3).

скорости изменения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона.

Рентгеновские исследования полидифениламина проводили при комнатной температуре на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2 ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154$ нм) с модернизированной коллимацией. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения, разработанного в МГУ им. М.В. Ломоносова.

ИК-спектры образцов полидифениламина снимали в области 4000–400 cm^{-1} на спектрофотометре “Specord M-82” и обрабатывали по программе “Soft-Spectra”. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Анализ образцов методом ЭСХА выполняли в двухкамерном приборе XSAM-800 производства “Kratos Analytical Ltd”. В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). Прибор калибровали при помощи стандартных образцов по линиям Au 4f (84.0 эВ), Ag 3d (368.3 эВ), Cu 2p (932.7 эВ) и CuLMM (918.7 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая стабильность нефракционированного полидифениламина, полученного в растворе в серной кислоте, в смеси H_2SO_4 -*трем*-бутанол и в межфазном процессе [2] исследована методами ТГА и ДСК.

На рис. 1 показана температурная зависимость уменьшения массы полимеров дифениламина в нейтральной форме при нагревании до 800°C в токе аргона и на воздухе. Как видно, в аргоне кривая потери массы (кривая 1) имеет ступенчатый характер. Следует отметить, что температура начала уменьшения массы полимера в аргоне на 100°C ниже, чем при нагревании на воздухе (кривая 2). Независимо от способа получения полидифениламина характер кривых потери массы и температуры начала разложения и интенсивной деструкции полимера не меняются. Отличие заключается в величине ступени первоначальной потери массы. У полимера, синтезированного межфазной полимеризацией, она составляет ~15% (кривая 1), а для полидифениламина, полученного в смеси H_2SO_4 -*трем*-бутанол, ~55% (кривая 3). Это обусловлено различным содержанием низкомолекулярных олигомеров в полимерах, синтезированных разными способами. Из приведенных в таблице данных следует, что содержание низкомолекулярных продуктов наименьшее в межфазно полученном полимере, а наибольшее в полимерах, синтезированных в смеси H_2SO_4 -*трем*-бутанол. В инертной среде в температурном интервале 300–400°C происходит испарение низкомолекулярных олигомеров дифениламина, после чего наблюдается некоторая стабилизация, сопровождающаяся частичной сшивкой полимера. Основные процессы термической деструкции полидифениламина начинаются при 600–650°C. Это на 50–100°C выше, чем для

Зависимость выхода и содержания низкомолекулярной фракции в полимере от метода получения полидифениламина

Метод получения полидифениламина [2, 4]	Выход*, %	Содержание низкомолекулярной фракции, %
Межфазная полимеризация в HCl	68.0/62.0	6.0
Полимеризация в смеси H_2SO_4 - <i>трет</i> -бутанол	72.8/45.4	27.4
Полимеризация в растворе в серной кислоте	48.0/40.3	7.7

* В числителе – до экстракции метанолом, в знаменателе – после.

поли-*n*-фенилена, у которого интенсивное разложение с разрывом связей C–C между фенильными кольцами начинается при 520–550°C [3].

При проведении термодеструкции на воздухе масса образца не изменяется вплоть до 400°C. Сравнительный анализ ИК-спектров исходного

полимера [2, 4] и полимера, прогретого при 400°C на воздухе (рис. 2), показал, что в процессе нагревания уменьшается количество концевых фенильных групп ($750, 695\text{ cm}^{-1}$), понижается интенсивность полос, относящихся к колебаниям связи C=N и C=O (1647 и 1695 cm^{-1}), что свидетельствует о переходе хиноидных звеньев в бензоидные.

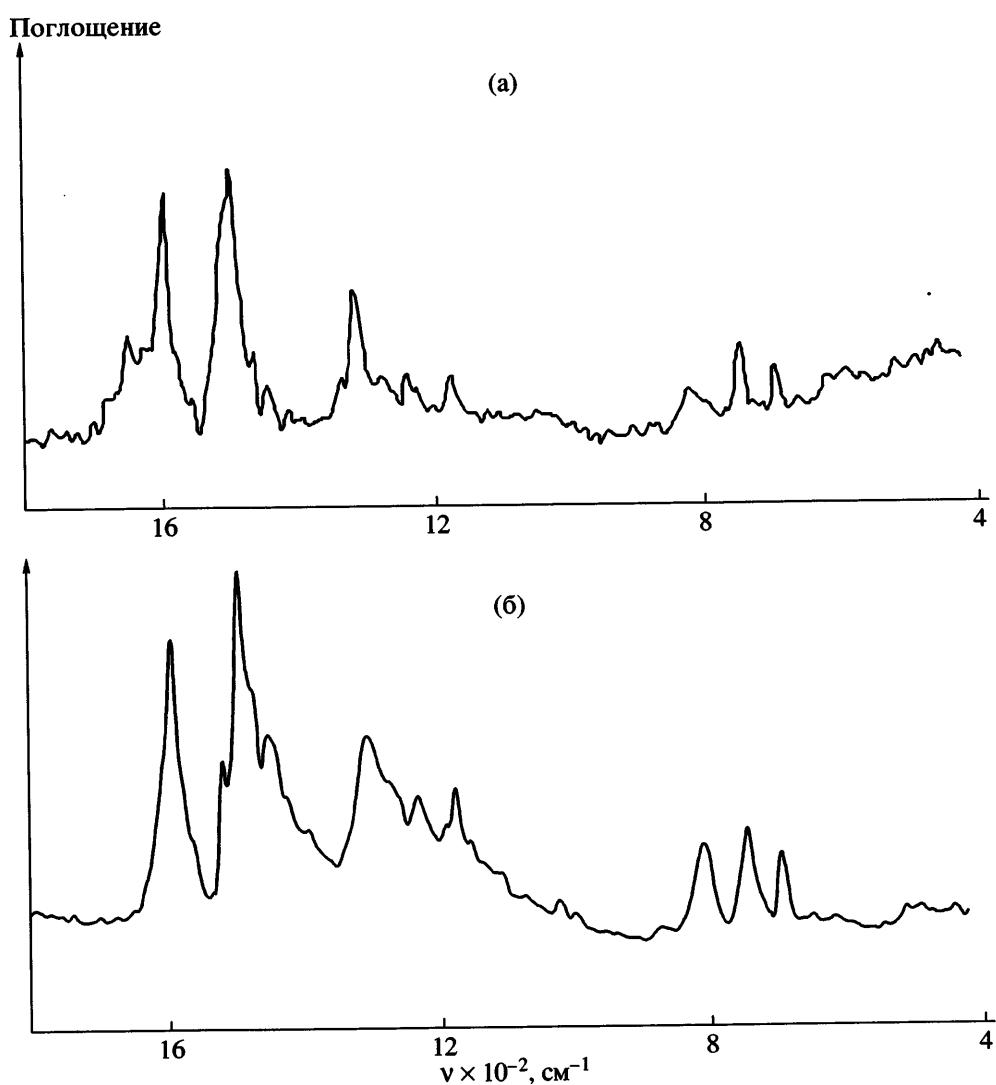


Рис. 2. ИК-спектры полидифениламина, полученного в смеси H_2SO_4 -*трет*-бутанол, до (а) и после нагревания на воздухе до 400°C со скоростью 5 град/мин (б).

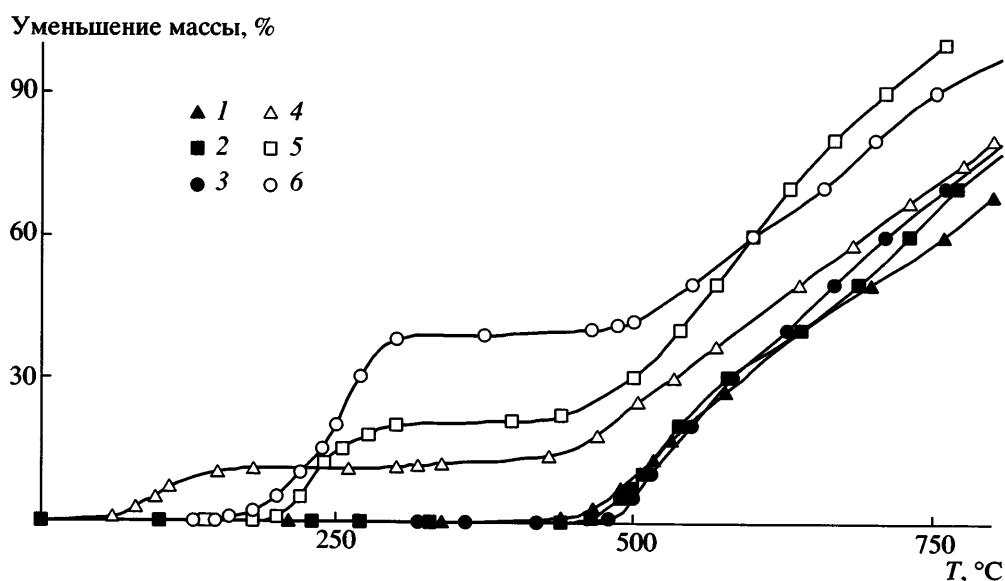


Рис. 3. Температурная зависимость уменьшения массы полимеров дифениламина в нейтральной (1–3) и додированной (4–6) формах при нагревании на воздухе до 800°C со скоростью 5 град/мин. Полидифениламин получен межфазной полимеризацией (1, 4), полимеризацией в смеси H₂SO₄—*трем-бутанол* (2, 5) и полимеризацией в растворе в серной кислоте (3, 6).

Можно предположить, что при повышении температуры до 400°C в полидифениламине идет процесс дополимеризации низкомолекулярных олигомеров, индуцируемый кислородом воздуха, подобно тому, как это происходит при окислительной олигомеризации анилина под действием

кислорода при повышенных температурах [5, 6]. При этом наблюдается рост ММ полидифениламина и резкое уменьшение содержания низкомолекулярной фракции. Это приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения концевых групп в ИК-спектрах. А процесс реароматизации полимерных структур указывает на дополнительные реакции сшивки [7], которые, видимо, начинают интенсивно протекать при температурах около 400°C.

Процессы термоокислительной деструкции начинаются при 450°C. При этом способ получения полидифениламина практически не влияет на температуру разложения полимера на воздухе (рис. 3). При 700°C полидифениламин в нейтральной форме теряет половину первоначальной массы. Для полианилина 50%-ная потеря массы наблюдается при 450°C [8–11].

На рис. 4 представлены результаты исследования методом ДСК полидифениламина в нейтральной форме, синтезированного межфазной окислительной полимеризацией, при нагревании в среде аргона до 300°C. На ДСК-термограмме полидифениламина имеется эндотермический пик при 245°C (кривая *a*). В рассматриваемом случае эндотермический пик не может быть связан с разложением полимера [8, 9, 12], поскольку в указанной области температур на интегральных кривых ТГА не происходит потери массы (рис. 3а).

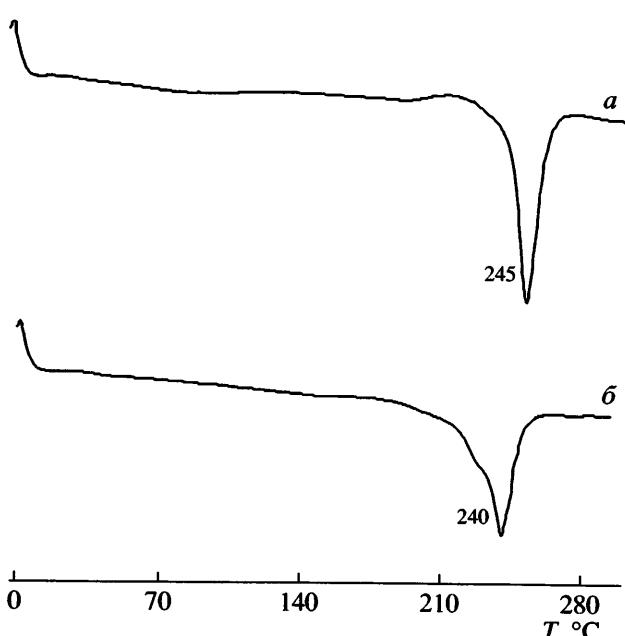


Рис. 4. ДСК-термограмма нейтрального полидифениламина, полученного межфазной полимеризацией, при нагревании в токе аргона до 300°C со скоростью 20.0 град/мин. *a* – первое нагревание, *b* – второе.

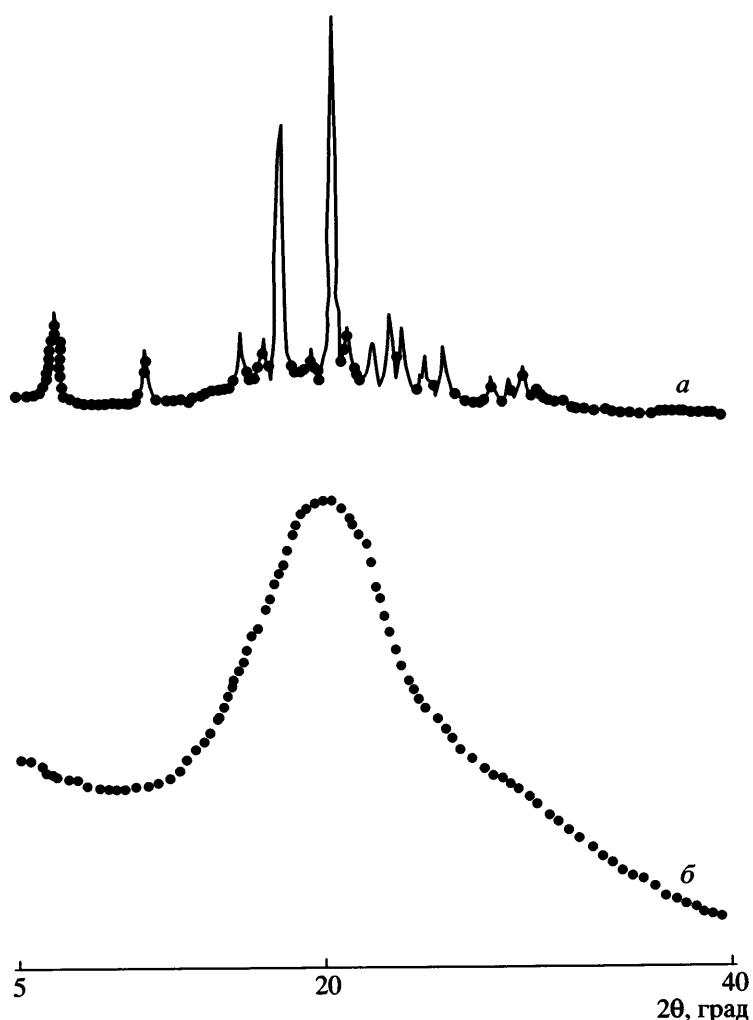


Рис. 5. Рентгенограмма полидифениламина в нейтральной форме до (а) и после экстракции (б).

Обычно эндотермические пики на ДСК-термограммах полимеров могут быть обусловлены процессами плавления [13] или сшивки [14–16]. Сохранение эндотермического пика при повторном нагревании на ДСК-термограмме нейтрального полидифениламина, полученного межфазной полимеризацией (кривая б), исключает сшивку полимера при 245°C. Наблюдаемый при этой температуре эндотермический пик, по-видимому, следует отнести к плавлению низкомолекулярных кристаллических олигомеров, содержащихся в нефракционированном полимере. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, приведенными на рис. 5 (кривая а). Очищенный от низкомолекулярных олигомеров полидифениламин является аморфным полимером (кривая б).

Результаты исследования температурной зависимости уменьшения массы полимеров дифениламина в дипированной форме при нагревании

до 800°C на воздухе представлены также на рис. 3. Потеря массы при низких температурах в дипированном полидифениламине связана с удалением дипанта. В межфазно полученном полидифениламине удаление дипанта происходит при температуре около 100–120°C. Известно, что в дипированном соляной кислотой полианилине дипант начинает испаряться при 100°C [17, 18]. Отсутствие потери массы при этой температуре в нейтральном полидифениламине (кривая 1) подтверждает факт удаления ионов дипанта в данной области температур. А наблюдаемая из-за удаления дипанта потеря массы в дипированном полидифениламине (11%) соответствует, по данным ЭСХА, уровню дипирования указанного полимера ($\text{Cl}^- : \text{N} = 0.11$) [2, 4]. При дальнейшей термической обработке полидифениламин ведет себя подобно нейтральному полимеру.

В полидифениламине, полученном при полимеризации в смеси H_2SO_4 —*трет*-бутиловый спирт и в 5 М H_2SO_4 , удаление допанта происходит при температурах выше 200°C. Такое поведение характерно и для полианилина, допированного серной кислотой, в котором допант начинает испаряться при 220°C [12, 19–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие в структуре полидифениламина двух сочлененных фенильных колец обуславливает высокую термическую стабильность полимера. По своим термическим характеристикам полидифениламин значительно превосходит полианилин, а по температуре начала разложения в инертной атмосфере и поли-*n*-фенилен. Известно, что поли-*n*-фенилены стабильны до 450°C на воздухе и до 550°C в инертной среде [3], а деструкция полианилина начинается при температуре около 300°C [8–11]. Присутствие в структуре полидифениламина активных функциональных групп, способных к дальнейшим превращениям, наряду с ценными электрофизическими характеристиками [4], делает его весьма перспективным в качестве компонента связующих в термостойких композиционных материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
2. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
3. Бюллер К.-У. Термо- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
4. Озкан С.Ж. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2006.
5. Willstatter R., Dorogi S. // Chem. Ber. 1909. V. 42. № 9–11. P. 2147.
6. Парини В.П., Казакова З.С., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 12. С. 1870.
7. Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Manohar S.K., Masters J.G., Sun Y., Tang X., Druy M.A., Glatkowski P.J., Cajipe V.B., Fischer J.E., Cromack K.R., Jozefowicz M.E., Ginder J.M., McCall R.P., Epstein A.J. // Synth. Met. 1991. V. 41. № 1–2. P. 735.
8. Ding L., Wang X., Gregory R.V. // Synth. Met. 1999. V. 104. № 2. P. 73.
9. Wang X.-H., Geng Y.-H., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S. // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1–3. P. 263.
10. Yue J., Epstein A.J., Zhong Z., Gallagher P.K., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1991. V. 41. № 1–2. P. 765.
11. Kulkarni V.G., Campbell L.D., Mathew W.R. // Synth. Met. 1989. V. 30. № 3. P. 321.
12. Wen T.-Ch., Chen J.-B., Gopalan A. // Mater. Lett. 2002. V. 57. № 2. P. 280.
13. LaCroix J.-C., Diaz A.F. // J. Electrochem. Soc. 1988. № 6. P. 1457.
14. Chen S., Lin L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1239.
15. Chen S., Lee H. // Macromolecules. 1993. V. 28. № 23. P. 3254.
16. Wei Y., Jang G.-W., Hsueh K.F., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 314.
17. Boyle A., Penneau J.F., Genies E., Riekel C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 1. P. 265.
18. Wei Y., Hsueh K.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 13. P. 4351.
19. Amano K., Ishikawa H., Kobayashi A., Satoh M., Hasegawa E. // Synth. Met. 1994. V. 62. № 3. P. 229.
20. Wang X.-H., Geng Y.-H., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S. // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1–3. P. 265.
21. Chandrakanthi N., Careem M.A. // Polym. Bull. 2000. V. 44. № 1. P. 101.

Thermal Stability of Polydiphenylamine Synthesized through Oxidative Polymerization of Diphenylamine

S. Zh. Ozkan, G. P. Karpacheva, A. V. Orlov, and M. A. Dzyubina

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ozkan@ips.ac.ru

Abstract—The thermal stability of polydiphenylamine synthesized through the oxidative polymerization of diphenylamine has been studied. It has been established that the main processes of thermal and thermooxidative degradation of polydiphenylamine begin at 600–650 and 450°C, respectively. It has been shown that, in the course of thermal oxidation of the doped polydiphenylamine, the elimination of a dopant first takes place. With a further increase in temperature, the behavior of this material becomes similar to that of the neutral polymer.