

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ  
СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ  
ДИФЕНИЛ-*п*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА, ДИФЕНИЛБЕНЗО-  
ХИНОНДИИМИНА, ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ  
И НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Э. Б. БОХЯН и В. В. КОПЫЛОВ

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 X 1974

Разработана методика определения удельных теплот плавления и теплот некоторых химических реакций органических соединений с помощью ДТА/ДСК. Определены характеристические теплоты для дифенил-*п*-фенилендиамина и дифенилбензохинондиимина. С помощью метода ДТА/ДСК исследовано распределение дифенил-*п*-фенилендиамина, дифенилбензохинондиимина и их комплексов с йодом в матрицах полистирола, полиамида и полисульфона. Установлено, что часть добавки (3—20%) диспергируется в матрице на молекулярном уровне.

Рис. 2, библиографические ссылки 3.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) широко применяется при исследовании свойств органических, особенно высокомолекулярных, соединений и их композиций. По этому вопросу имеется обширная литература [1]. Значительно менее распространено использование количественной разновидности ДТА—метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), вероятно, в связи с отсутствием хорошо разработанных методик.

Данная работа посвящена исследованию некоторых свойств одного из широко применяющихся в технологии полимеров противостарителя—дифенил-*п*-фенилендиамина, продукта его окисления—дифенилбензохинондиимина, и их комплексов с йодом в чистом виде и в составе полимерных композиций, методом ДТА/ДСК.

## Экспериментальная часть

Дифенил-*п*-фенилендиамин синтезировали конденсацией амина с гидрохиноном в присутствии  $\text{Cl}_2$  при 200—240° с последующей очисткой перекристаллизацией и сублимацией в вакууме. Т. пл. 147—148°. Дифенилбензохинондиимин получили окислением диамина феррицианидом калия при комнатной температуре в водно-бензольной смеси с последую-

шей очисткой перекристаллизацией и сублимацией в вакууме. Т. п. 185—186°. Комплексы диамина и диимина с йодом были приготовлены смешением хлороформных растворов эквимольных количеств компонентов с последующим упариванием в вакууме.

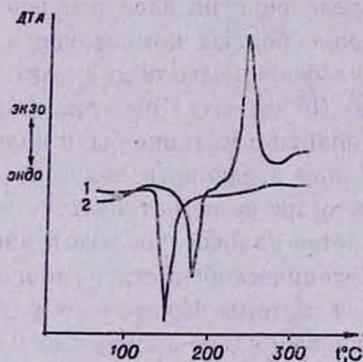
Полистирол, полиамид-54, полисульфон из дихлордифенилсульфона и дифенилолпропана были очищены переосаждением в соответствующих растворах. Введение добавок в полимерную матрицу осуществлялось путем смешения растворов с последующим отливом пленок на стекло.

ДТА и ДСК проводили на дериватографе фирмы МОМ при линейно-программированном нагреве со скоростью 3,5°/мин на воздухе, при чувствительности ДТА 1:5, на навесках 50—500 мг.

### Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные кривые ДТА/ДСК для диамина и диимина, из которых видно, что при нагревании диамина наблюдается сильный эндотермический процесс с максимумом при 147°, соответствующий плавлению вещества. Дальнейший нагрев до 260° не выявляет никаких существенных процессов. Для оценки скрытой теплоты плавления диамина прибор был откалиброван по плавлению 500 мг индия, олова и свинца в тех же условиях. Для расчета были взяты удельные теплоты плавления этих металлов, равные 6,8, 14,5 и 5,5 кал/г, соответственно. При чувствительности ДТА 1:5 калибровка дала цену деления  $1,09 \pm 0,05$  кал/см<sup>2</sup>. Использование этого параметра дает значение скрытой теплоты плавления диамина, равное  $30,3 \pm 1,5$  кал/г.

Рис. 1. ДТА/ДСК для: 1 — дифенил-*p*-фенилендиамина (100 мг), 2 — дифенилбензохинондиимина (50 мг).



При нагревании диимина наблюдаются два эффекта: эндотермический с максимумом при 186° и экзотермический с вершиной при 250°. Очевидно, первый процесс относится к плавлению со скрытой теплотой  $39,2 \pm 1,8$  кал/г, второй же связан с окислением диимина, возможно, с образованием N-оксида, ранее полученный действием перекиси бензоила на диамин [2]. Расчет удельной теплоты этого процесса дает значение  $19,9 \pm 0,9$  ккал/моль.

Исследование комплексов диамина и димина с йодом методом ДТА/ДСК показало отсутствие фазовых процессов в исследованном диапазоне температур. Поскольку в контрольных опытах с механическими добавками 1—2% свободного диамина или димина наблюдалось появление характерных пиков на кривых ДТА, можно считать, что свободные амин, имин и йод практически отсутствуют в комплексах.

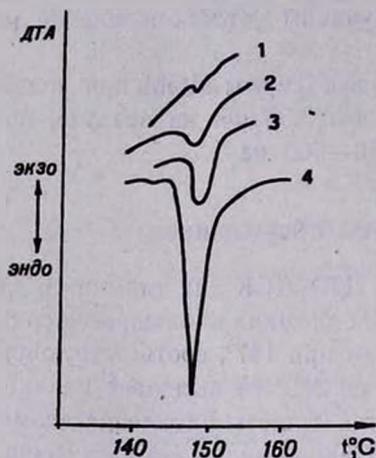


Рис. 2. ДТА/ДСК кривые совмещенных композиций и механической смеси полистирола с дифенил-*p*-фенилендиамином (%): 1 — 4; 2 — 50; 3 — 50 (механическая смесь); 4 — 100. Навеска 100 мг.

Как известно [3], исследуемые соединения и их йодные комплексы обладают полупроводниковыми свойствами, при этом считается, что доминирующую роль играет кристаллическая структура этих соединений. Поэтому представлялось интересным исследовать, как распределяются изучаемые добавки в полимерных матрицах и какое влияние окажет распределение на электрофизические характеристики. Действительно, введение йодных комплексов в матрицы полистирола, полиамида и полисульфона позволило снизить их удельное электрическое сопротивление до  $10^8$  ом·см. При этом наиболее интересные данные о распределении добавки в матрице были получены на полистироле. Как показано на рис. 2, при введении в полистирольную матрицу менее 3% диамина его присутствие не регистрируется методом ДТА/ДСК. При 4% на кривой появляется слабый пик эндотермы. При 50% интенсивность пика эндотермы механической смеси компонентов заметно больше, чем пика совмещенной системы. Кроме того, в совмещенных системах наблюдается незначительный сдвиг положения максимума эндотермы в сторону низших температур. Эти данные позволяют предполагать, что при совмещении диамина с полистиролом в растворе с последующим отливом на стекло часть его (по меньшей мере 3%) диспергируется в полимере на молекулярном уровне, а остальная образует отдельную кристаллическую фазу.

Поскольку у чистых комплексов тиамин и димин с йодом характерные тепловые эффекты наблюдаются лишь около  $300^\circ$ , исследовать их распределение в полимерных матрицах оказалось невозможно, т. к. при этих температурах уже происходит интенсивная деструкция матри-

цы самого полимера. Однако отсутствие заметных тепловых явлений до 200° в системах комплекс—полимер позволяет считать, что в этом интервале температур ни разложения комплекса, ни его взаимодействия с матрицей не происходит.

Несколько иная картина наблюдается в полиамидных матрицах.

Минимальная концентрация диамина, при которой проявляется пик эндотермы введенного диамина, в этом случае равна 20%. Очевидно, при меньших дозировках диамина диспергируется в полиамиде на молекулярном уровне. При введении в полиамид комплексов диамина или динмина с йодом в высоких дозировках (до 40%) на кривой ДТА появляется слабый пик эндотермы с максимумом вблизи 184°, практически совпадающий с пиком эндотермы для полиамида с добавкой йода. Очевидно, в этом высокополярном полимере при ~180° происходит диссоциация комплексов с выделением свободного йода.

В полисульфоновой матрице наблюдались практически те же эффекты, но выраженные значительно слабее.

ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ ՍԿԱՆԻՐՈՂ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԱՅԻ ՄԵԹՈՒԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ  
ԴԻՖԵՆԻԼ-ԱՅ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ, ԴԻՖԵՆԻԼԲԵՆՉՈՆԻՆՈՆԴԻԻՄԻՆԻ,  
ՅՈՒԻ ՀԵՏ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ  
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Է. Բ. ԲՈՒՅԱՆ և Վ. Վ. ԿՈՊԻՈՎ

Մշակված է տեսակարար ջերմությունների և մի շարք քիմիական բեակ-դիաների ջերմային էֆեկտների որոշման մեթոդ՝ դիֆերենցիալ սկանիրող կալորիմետրիայի օգնությամբ: Որոշված են դիֆենիլ-ալ-ֆենիլենդիամինի և դիֆենիլբենզոլսինոնդիմինի թաքնված ջերմությունները:

ԴԹԱ/ԴՍԿ-ի օգնությամբ ուսումնասիրված են դիֆենիլ-ալ-ֆենիլենդիամինի, դիֆենիլբենզոլսինոնդիմինի և յոդի հետ նրանց կոմպլեքսների բաշխումը պոլիստիրոլի, պոլիամիդի և պոլիսուլֆոնի մատրիցաներում: Հաստատված է, որ հավելույթի մի մասը (3—20%) պոլիմերային մատրիցայում բաշխվում է մոլեկուլյար մակարդակով:

ON THE APPLICATION OF THE METHOD OF DIFFERENTIAL  
SCANNING CALORIMETRY FOR THE STUDIES OF ORGANIC  
AND POLYMERIC SUBSTANCES

E. B. BOKHIAN and V. V. KOPILOV

By DTA/DSK method the characteristic heats of diphenyl-*n*-phenylenediamine and diphenylbenzoquinonediimine are determined and this information used to explain their distribution in polystyrene, polyamide and polysulphones.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. Schultze*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1969.
2. *C. J. Pedersen*, J. Am. Chem. Soc., 79, 2295 (1957).
3. *V. Hadel*, Sol. St. Comm., 6, 337 (1968).