

УДК 678.6:678.01:54

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ
НА ИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

*B. B. Родз, Е. М. Вондаренко, А. В. Дьяченко,
Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак*

В работах [1—3] было указано на связь термической устойчивости полигетероариленов с химическим строением и изомерией гетероциклов. Появились также данные, указывающие на возможность предсказания ароматических свойств гетероциклов путем применения метода Хюккеля [3, 4].

Из сравнения различных гетероциклов следует, что характер изменения зарядов и порядка связей зависит от природы входящих в цикл гетероатомов. При повышении содержания азота в гетероциклах порядки связей изменяются мало [4], но увеличивается нуклеофильность гетероцикла за счет неподеленных пар у атомов азота, не принимающих участия в сопряжении. Устойчивость азолов убывает с увеличением числа атомов азота в ряду: диазолы > триазолы > тетразолы > пентазолы, вследствие накопления энергетически менее выгодных связей азот — азот.

Что касается влияния природы гетероатома на ароматичность гетероцикла, то здесь решающим фактором является его электроотрицательность. Так, сильная делокализация электронов атома серы (тиофен, тиазол) приводит к повышению степени ароматичности по сравнению с гетероциклами, содержащими кислород и азот.

Нам представлялось интересным исследовать устойчивость и механизм распада некоторых полигетероариленов, содержащих пятичленные циклы с тремя гетероатомами, в зависимости от ароматичности гетероциклов.

В качестве объектов исследования были выбраны политриазолы, полиоксадиазолы и политиадиазолы различного строения (табл. 1). Синтез этих полимеров осуществляли по методикам, описанным в [5—8]. Перед проведением деструкции образцы полимеров сушили в вакууме при 110°.

Опыты по термодеструкции проводили на установке, описанной в [9] и позволяющей вести процесс в вакууме с одновременным отбором пробы газа и анализом его на хроматографе. Процесс термораспада исследовали в интервале температур от 350 до 500° (через 25°), выдерживая образец при каждой температуре в течение 1 часа. Деструктивные превращения изучали также методом термогравиметрии в инертной атмосфере на венгерском дериватографе фирмы МОМ.

Как было показано в [1, 3], процесс термической деструкции полиоксадиазолов складывается из двух направлений. Для поли-1, 3, 4-оксадиазолов распад по первому направлению связан с разрывом связей N—N и C—O—C, по второму — с разрушением C=N-связей. При более низких температурах преvalирует первый путь, при высоких температурах оба направления почти равновероятны. Этот механизм хорошо иллюстрирует-

ся также кривыми погрешности веса совместно с кривыми ДТГ и ДТА, снятыми на дериватографе в инертной атмосфере (аргон). На рис. 1 видно разделение процесса на две стадии в начальный момент деструкции полимера ПО-3. В интервале температур 480—540° на кривых ДТГ и ДТА появляется пик, соответствующий выделению динитрила 4,4'-дикарбоксидафенилового эфира, окиси и двуокиси углерода. Распад по второму направлению начинается при более высоких температурах (выше 540°), что хорошо видно на представленной дериватограмме (рис. 1).

Таблица 1

Характеристика исследованных полигетероариленов

Название полигетероарилена	Структура элементарного звена	Растворитель	Характеристическая вязкость	Шифр
Поли-2,2'-(<i>n,n'</i> -дифенил-оксид)-5,5'-бис-(1,3,4-оксадиазол)		Колц. H ₂ SO ₄	0,28	ПО-3
Поли-5,5'-(<i>n,n'</i> -дифенил-оксид)-3,3'-бис-(1,2,4-оксадиазол)		То же	0,18	ПО-2
Поли-2,5-(<i>n</i> -фенилен)-1,3,4-оксадиазол		» »	0,42	ППФ-3
Поли-2,5-(<i>n</i> -фенилен)-1,3,4-тиадиазол		» »	—	ПТД
Поли-2,5-(<i>n</i> -фенилен)-4-фенил-1,2,4-триазол		» »	0,39	ПФТ-4
Поли-2,5-(<i>m</i> -фенилен)-4-фенил-1,2,4-триазол		» »	0,29	МФТ-4
Поли-2,5-(<i>n, n'</i> -дифенил-оксид)-4-фенил-1,2,4-триазол		» » Диметил-формамид	0,33 0,33	ДФОТ
Поли-1,4-(<i>n</i> -фенилен)-1,2,3-триазол		—	—	ПФТ-3

Термоспад полигетероариленов [2, 3] (на примере ПО-2) начинается с разрыва O—N и O—C-связей и одновременного сопряженного разрушения одной из C—N-связей. Разрыв связи O—C может также сопровождаться распадом C=N-связи. Рис. 1 хорошо иллюстрирует протекание этих двух процессов в начальной фазе. В первом температурном интервале (325—415°) отмечено выделение динитрила 4,4'-дикарбоксидафенилового эфира, окиси и двуокиси углерода, а во втором (415—485°) — главным образом окиси и двуокиси азота.

Такое различие в термостойкости вызвано прежде всего изомерией оксациазольных циклов. 1,2,4-Оксациазол представляет собой структуру, в которой нарушено сопряжение. В этом смысле 1,3,4-оксациазол можно рассматривать как более ароматическую систему.

Ответ на вопрос о влиянии природы третьего гетероатома в цикле диазолов на термическую устойчивость полимеров, содержащих такие циклы, дает изучение деструкции соответствующих полимеров в интервале 350–500°.

При термораспаде политиадиазола (ПТД) разрушение макромолекулярной цепи начинается при 400°. Выше 425° происходит энергичный распад образца с образованием больших количеств динитрила терефталевой кислоты (ДН), серы, азота, сероводорода (табл. 2). В небольших количествах в низкомолекулярных продуктах деструкции обнаружен также CS₂.

Остаток после деструкции ПТД, так же как и после деструкции других полигетероариленов, состоит из конденсированных фениленовых колец с небольшим содержанием элементов, входящих в гетероцикл.

Политриазол ДФОТ-4 не претерпевает значительных изменений при нагревании до 375°. Выше этой температуры начинается выделение заметных количеств газообразных и низкомолекулярных летучих продуктов. Как видно из табл. 3, среди газообразных продуктов деструкции преобладает азот. Другими твердыми и жидкими низкомолекулярными продуктами деструкции являются бензол, динитрил 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира (ДНЭ), а также следы анилина. При более высоких температурах деструкции как политриазола, так и политиадиазола отмечено образование водорода, вероятно, в результате частичного разрушения фенильных ядер.

Остаток после деструкции по данным ИК-спектроскопии и элементарного анализа представляет собой трехмерный скелет, состоящий из конденсированных фениленовых ядер. Содержание азота в нем с повышением температуры уменьшается.

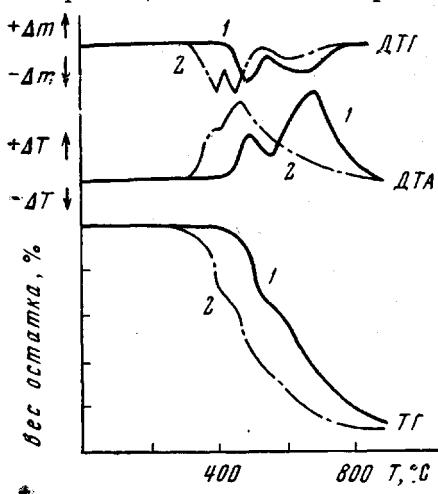


Рис. 1. Дериватограммы полимеров ПО-3 (1) и ПО-2 (2)

гими твердыми и жидкими низкомолекулярными продуктами деструкции являются бензол, динитрил 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира (ДНЭ), а также следы анилина. При более высоких температурах деструкции как политриазола, так и политиадиазола отмечено образование водорода, вероятно, в результате частичного разрушения фенильных ядер.

Остаток после деструкции по данным ИК-спектроскопии и элементарного анализа представляет собой трехмерный скелет, состоящий из конденсированных фениленовых ядер. Содержание азота в нем с повышением температуры уменьшается.

Таблица 2

Состав продуктов термораспада ПТД в вакууме за 1 час

Темпера- тура, °С	Общая потеря веса, %	Низкомолекулярные про- дукты				Газообразные продукты					
		ДН		серы		азот		сероводород		водород	
		вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A *
400	1,3	0,8	0,010	0,3	0,015	0,1	0,006	0,1	0,004	—	—
425	5,2	3,1	0,039	1,2	0,061	0,7	0,040	0,2	0,008	—	—
450	15,0	8,5	0,106	2,3	0,113	2,2	0,127	2,0	0,094	—	—
475	34,1	22,3	0,279	3,9	0,195	4,9	0,282	3,0	0,140	0,001	0,3
500	40,2	23,6	0,295	4,5	0,224	6,0	0,345	4,1	0,195	0,006	0,9

* A — в молях на 1 моль структурной единицы.

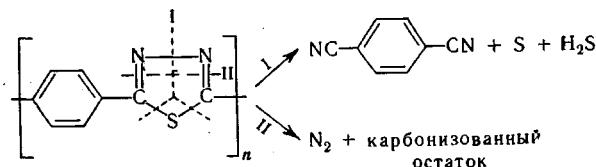
Таблица 3

Состав продуктов термораспада ДФОТ-4 в вакууме за 1 час

Темпера- тура, °C	Общая потеря веса, %	Низкомолекулярные продукты				Газообразные продукты			
		ДНЭ		бензол		азот		водород	
		вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A * · 10 ²
350	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
375	3,8	0,8	0,011	1,1	0,040	0,9	0,009	—	—
400	6,6	2,7	0,037	2,7	0,098	1,2	0,122	—	—
425	15,6	8,4	0,117	3,8	0,138	3,4	0,345	—	—
450	24,0	13,5	0,187	3,9	0,141	6,6	0,671	0,003	0,4
475	29,0	17,3	0,240	4,2	0,152	7,5	0,765	0,007	1,0
500	31,9	19,4	0,269	4,3	0,156	8,2	0,820	0,016	2,2

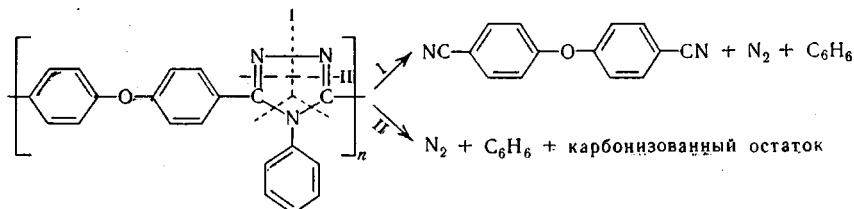
* A — в молях на 1 моль структурной единицы.

На основании полученных данных схему распада политиадиазола можно представить следующим образом:



Как и в случае полиоксадиазолов [1—3], разрушение политиадиазола начинается с разрушения гетероцикла. Первое направление распада связано с расщеплением связи N—N и сопряженным разрывом C—S—C-связей. Второе направление представляет собой разрыв C=N-связей. Продуктами деструкции в первом случае являются динитрил терефталевой кислоты, сера и сероводород, а во втором — азот. При относительно низких температурах (400—425°) преобладающим является первое направление распада полимера. Так, при 400° доля I направления составляет 93,5 %. С повышением температуры эта величина уменьшается, приближаясь при 500° к некоторому пределу — 66 %. Изменение соотношения двух направлений в зависимости от температуры приведено на рис. 2.

Анализ данных, полученных при изучении процесса термодеструкции политриазола, дает возможность представить схему распада этого полимера, также протекающую по двум направлениям:



Разрушение гетероцикла и в этом случае идет по двум направлениям, первое из которых предполагает разрыв C—N—C-связей с образованием динитрила 4,4'-дикарбоксилифенилового эфира с одновременным выделением азота. Второе направление связано с распадом C=N-связи, следствием чего является образование азота и карбонизированного остатка, причем разрыву указанных связей предшествует выделение бензола вследствие разрушения связи N—C6H5.

Следует отметить, однако, что в отличие от полиоксадиазолов [1—3] распад политриазола по указанным направлениям происходит практически

ски одновременно и на основании анализа продуктов распада полимера затруднительно однозначно ответить на вопрос о наиболее слабой связи в гетероцикле 1,2,4-триазола. Наличие бензола в продуктах распада ДФОТ-4 уже на ранних стадиях термодеструкции говорит о пониженной устойчивости связи азот—фенил.

Изучение термостойкости поли-1,2,4-триазолов, в макромолекуле которых дифенилоксидный фрагмент заменен *n*-фениленовым (ПФТ-4) или *m*-фениленовым (МФТ-4), показало, что природа радикала мало сказывается на поведении этих полимеров при высоких температурах. Состав продуктов распада ПФТ-4 и МФТ-4 указывает на один и тот же механизм их разрушения.

Так, среди низкомолекулярных летучих и газообразных продуктов были обнаружены соответственно изо- и терефталодинитрилы, а также бензол, азот и следы анилина. Следует лишь отметить, что поли-(*m*-фенилен)-4-фенил-1,2,4-триазол начинает разлагаться несколько раньше остальных поли-1,2,4-триазолов. Такое явление можно, по-видимому, объяснить меньшей степенью упорядоченности его макромолекул вследствие асимметрии *m*-фениленового радикала.

Значительно большее влияние на термическую устойчивость политриазолов оказывает изомерия гетероцикла. Введение

в молекулу полимера 1,2,3-триазольного гетероцикла (ПФТ-3) вместо 1,2,4-триазольного резко понижает его термостойкость (табл. 4). ПФТ-3 начинает разрушаться уже при 250°. При более высоких температурах продукты распада состояли из терефталодинитрила, бензола, азота и акрилена.

Таблица 4

Выделение азота при термодеструкции полигидазолов в течении 1 часа
(Количество выделившегося N₂ в молях на 1 г-атом N гетероцикла, входящего в 1 структурную единицу)

Температура, °C	ПФТ-3	МФТ-4	ПФТ-4	ДФОТ-4	ППФ-3	ПГД
375	0,241 *	0,019	0,003	0,003	0,004	—
400	0,249	0,072	0,039	0,041	0,020	0,003
425	0,252	0,177	0,106	0,115	0,121	0,020
450	0,273	0,215	0,212	0,224	0,181	0,068
475	0,278	0,234	0,245	0,255	0,206	0,141
500	0,283	0,248	0,263	0,273	0,223	0,172

* Для ПФТ-3 при 250, 275, 300, 325 и 350° выделение азота составляет соответственно 0,004; 0,061; 0,133; 0,180 и 0,220 моль/г-атом N.

Такое поведение поли-1,2,3-триазола хорошо согласуется с квантово-механическими расчетами этой системы [4], откуда следует, что выровненность π-электронного облака в этом гетероцикле значительно ниже, чем в изомерном 1,2,4-триазольном цикле.

Как показали исследования термодеструкции политриазолов и полигидриазолов на дериватографе в атмосфере аргона, термическая деструкция полимеров (кроме ПФТ-3) начинается при температурах выше 400°, хотя при более низких температурах отмечены незначительные потери веса, связанные, по-видимому, с завершением процесса циклизации. Детальное рассмотрение кривых потерь веса совместно с кривыми ДТГ и ДТА (рис. 3) позволяет сделать некоторые заключения.

Исходя из характера кривых для ПТД (рис. 3, а), можно отметить два процесса, протекающих при распаде этого полимера. Первый, происходящий в интервале от 450 до 540°, соответствует выделению динитрила терефталевой кислоты. Второй — наступающий при более высоких температурах (565—640°), вызван, видимо, распадом C=N-связи и выделением азота. Найденное содержание продуктов, выделяющихся на обеих стадиях деструкции, хорошо согласуется с вычисленными количествами. Данные,

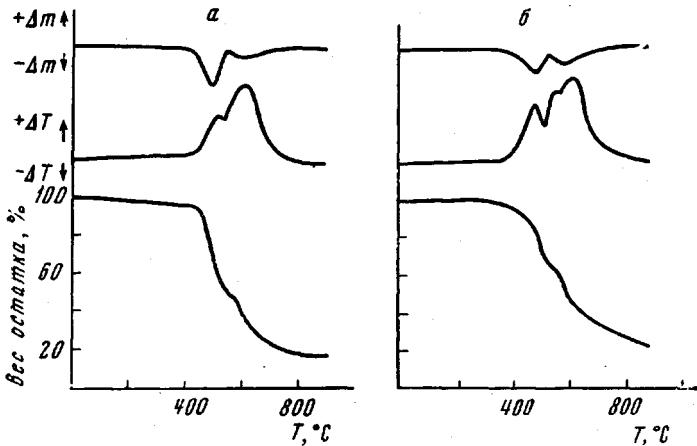


Рис. 3. Дериватограммы полимеров ПТД (а) и ДФОТ-4 (б)

полученные из термогравиметрических кривых, подтверждают схему распада ПТД по двум направлениям, причем на ранних стадиях разложения полимера преобладает первое направление.

На дериватограмме политриазола ДФОТ-4 (рис. 3, б) также отчетливо видны две стадии разложения полимера. В соответствии с обнаруженными потерями в весе образца первой стадией деструкции ДФОТ-4 в интервале 400—570°, очевидно, является выделение бензола за счет разрыва наиболее слабой связи азот—фенил. Вторая стадия едва заметно подразделяется на два процесса (характер кривых ДТА и ДТГ), разделить которые практически невозможно вследствие почти одновременного их протекания. Такой ход термогравиметрической кривой также находится в соглашении с предложенной схемой распада ДФОТ-4 в вакууме.

На рис. 4 приведены дериватограммы политриазолов ПФТ-4 и МФТ-4. При сравнении его с рис. 3, б видно, что характер процесса разложения полимеров, содержащих 1,2,4-триазольный цикл, практически не меняется. Независимо от природы радикала, связанного с гетероциклом, разрушение образцов начинается с разрыва связи азот—фенил. Распад полиг-1,2,3-триазола ПФТ-3 (рис. 4) наступает при заметно более низкой температуре (320°), причем разложение гетероцикла происходит с большой скоростью.

Поскольку все исследуемые полимеры содержат в гетероцикле по меньшей мере два атома азота, интересно проследить количество выделяющегося газообразного азота в зависимости от природы третьего гетероатома.

При сравнении политриазолов с остальными полимерами следует учесть, что наличие третьего гетероатома азота должно сказаться на содержании молекулярного азота в газовой фазе. При сопоставлении данных табл. 4 (в табл. 4 приведены количества выделяющегося азота в расчете на 1 гетероатом азота) видно, что при одной и той же температуре полиг-1,2,4-триазолы выделяют больше азота, чем полиоксадиазолы и значи-

тельно больше, чем политиадиазолы, что свидетельствует о более глубокой степени превращения поли-1,2,4-триазолов.

Рис. 5 показывает глубину превращения изучаемых полигетероариленов в условиях термической деструкции в вакууме при разных температурах в течение 1 часа.

На основании данных табл. 3, 4 и рис. 5 можно расположить полизазолы по термостойкости в следующий ряд в порядке уменьшения устойчивости к действию температуры при термодеструкции: политиадиазол > полиоксацидазол > поли-(4-фенил)-1,2,4-триазол > поли-1,2,3-триазол.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что найден-

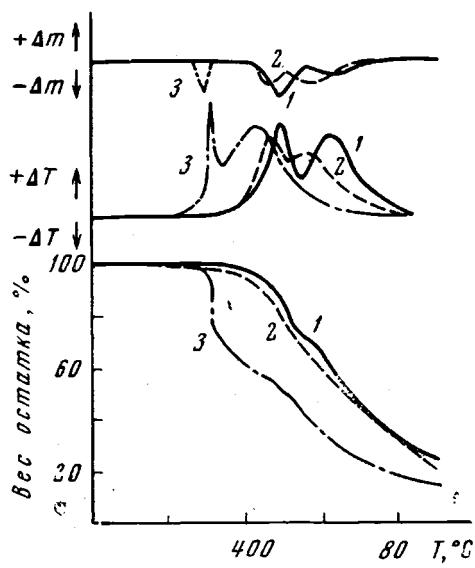


Рис. 4

Рис. 4. Дериватограммы полимеров ПФТ-4 (1), МФТ-4 (2) и ПФТ-3 (3)

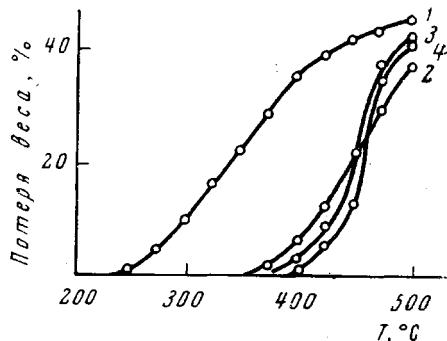


Рис. 5

Рис. 5. Глубина разложения полизазолов в вакууме в течение 1 часа:

1 — ПФТ-3; 2 — ПФТ-4; 3 — ППФ-4; 4 — ПТД

ный ряд термостойкости полигетероариленов согласуется с рядом по ароматичности гетероциклов, входящих в состав полимеров. Например, ПТД, содержащий в своем составе тиадиазольный цикл, порядок связи в котором наиболее близок порядку связей в бензоле, обладает наивысшей термостойкостью в ряду рассмотренных полимеров.

Найденные закономерности устойчивости исследованных полизазолов складываются в представления об ароматичности полностью ароматических систем. Однако полученные данные позволяют считать также, что на устойчивость полигетероариленов оказывает сильное влияние и строение боковых заместителей гетероцикла, в той или иной степени искажающее в нем порядок связей.

Таким образом, распад полизазолов, содержащих в своем составе пятичленные гетероциклы, начинается с разрушения последних. В свою очередь, устойчивость самого гетероцикла зависит от природы, количества и расположения гетероатомов в цикле и определяется как прочностью σ-связей, образующих скелет гетероцикла, так и устойчивостью π-электронной системы и ароматичностью гетероцикла.

Выводы

1. Изучен механизм термической деструкции ряда полигетероариленов в интервале температур 325—500°.

2. Установлено, что распад полимеров начинается с разрушения гетероциклов, причем при низких температурах доминирует разрыв N—N и соответственно C—S—C, C—O—C и C—N—C-связей.

3. Устойчивость полигетероариленов в значительной мере обусловлена природой, количеством и расположением гетероатомов в цикле и определяется как прочностью σ -связей, образующих скелет гетероцикла, так и устойчивостью его π -электронной системы.

4. Показано, что найденный ряд термостойкости полигетероариленов согласуется с рядом ароматичности гетероциклов, входящих в состав полимера.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 171, 355, 1966.
2. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 176, 1089, 1967.
3. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Кронгауз, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1351, 1968.
4. Е. С. Кронгауз, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 179, 94, 1968.
5. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Высокомолек. соед., А9, 2281, 1967.
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Г. Л. Берестнева, А. В. Дьяченко, Высокомолек. соед., Б10, 189, 1968.
7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 166, 356, 1966.
8. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
9. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков. Изв. АН СССР. Серия химич., 1965, 269.

EFFECT OF STRUCTURE OF SOME POLYHETEROARYLENES ON THEIR HEAT RESISTANCE

*V. V. Rode, E. M. Bondarenko, A. V. D'yachenko,
E. S. Krongauz, V. V. Korshak*

Summary

Thermal degradation of some polyheteroarylenes has been studied in vacuo and in inert atmosphere. Degradation starts with rapture of heterocycle. Its stability is determined by nature, number and position of heteroatoms, by strength of σ and π -bonds making up heterocycle. Degradation of polythiodiazoles, polyoxidiazoles and poly-1,2,4-triazoles proceeds through breakage of N—N and corresponding C—S—C, C—O—C bonds. Polyheteroarylenes have been set in series on their heat resistance which complies with series on aromaticity of the heterocycles in polymer chains.