

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

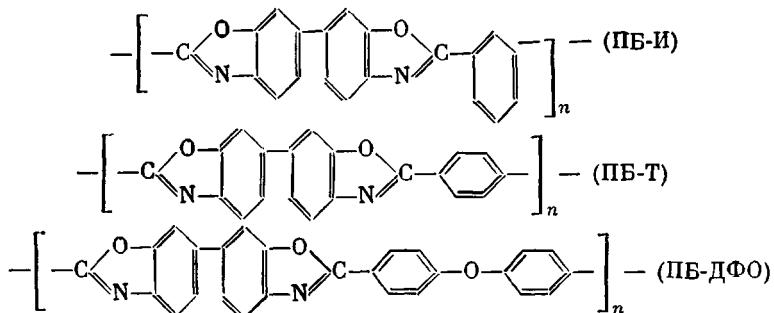
678.01:54:678.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников

В настоящее время жесткоцепные полимеры, цепи которых построены из ароматических гетероциклов и бензольных колец (полиимида, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полиоксадиазолы и т. д.), являются наиболее перспективными термостойкими полимерами. Поэтому вопросы, связанные с выяснением причин их высокой термостойкости и зависимости ее от строения полимерной цепи, представляют большой интерес. В то же время термостойкость большинства синтезированных полимеров этого класса в основном охарактеризована методами термогравиметрического анализа, часто не позволяющего изучить влияние строения полимера. Практически отсутствуют, за редким исключением, данные о продуктах деструкции, необходимые для правильного представления о механизме процессов, протекающих при высоких температурах в полимерах.

В настоящей работе исследована кинетика деструкции полибензоксазолов (на основе 3,3'-диоксибензидина и дихлорангидридов различных ароматических дикарбоновых кислот [1]), имеющих следующее строение:



На примере ПБ-И исследованы состав продуктов и изменения, происходящие в самом полимере при его деструкции.

Экспериментальная часть

Кинетику деструкции полибензоксазолов изучали следующим образом. Образец поли-*o*-оксиамида [1] (~ 150 мг) помещали в вакуумные весы, прогревали при 100–150° для удаления остатков растворителя и подвергали циклодегидратации при 350° в течение 1 часа. Затем полученный полибензоксазол нагревали при постоянной температуре и остаточном давлении 10⁻³ мм, снимая кинетику изменения веса. Такая методика позволяет избежать соприкосновения образца полибензоксазола с воздухом до деструкции и адсорбции образцом влаги.

Газообразные продукты деструкции анализировали масс- и ИК-спектрометрическими методами, а твердые продукты — методами качественного анализа и ИК-спектрометрическим методом (ИК-спектры снимали в таблетках КBr).

Результаты и обсуждение

Предварительные опыты по деструкции полибензоксазола ПБ-И [1] показали, что вес полимера практически не меняется при нагревании в течение продолжительного времени (~ 3 часа) вплоть до 500° . Выше

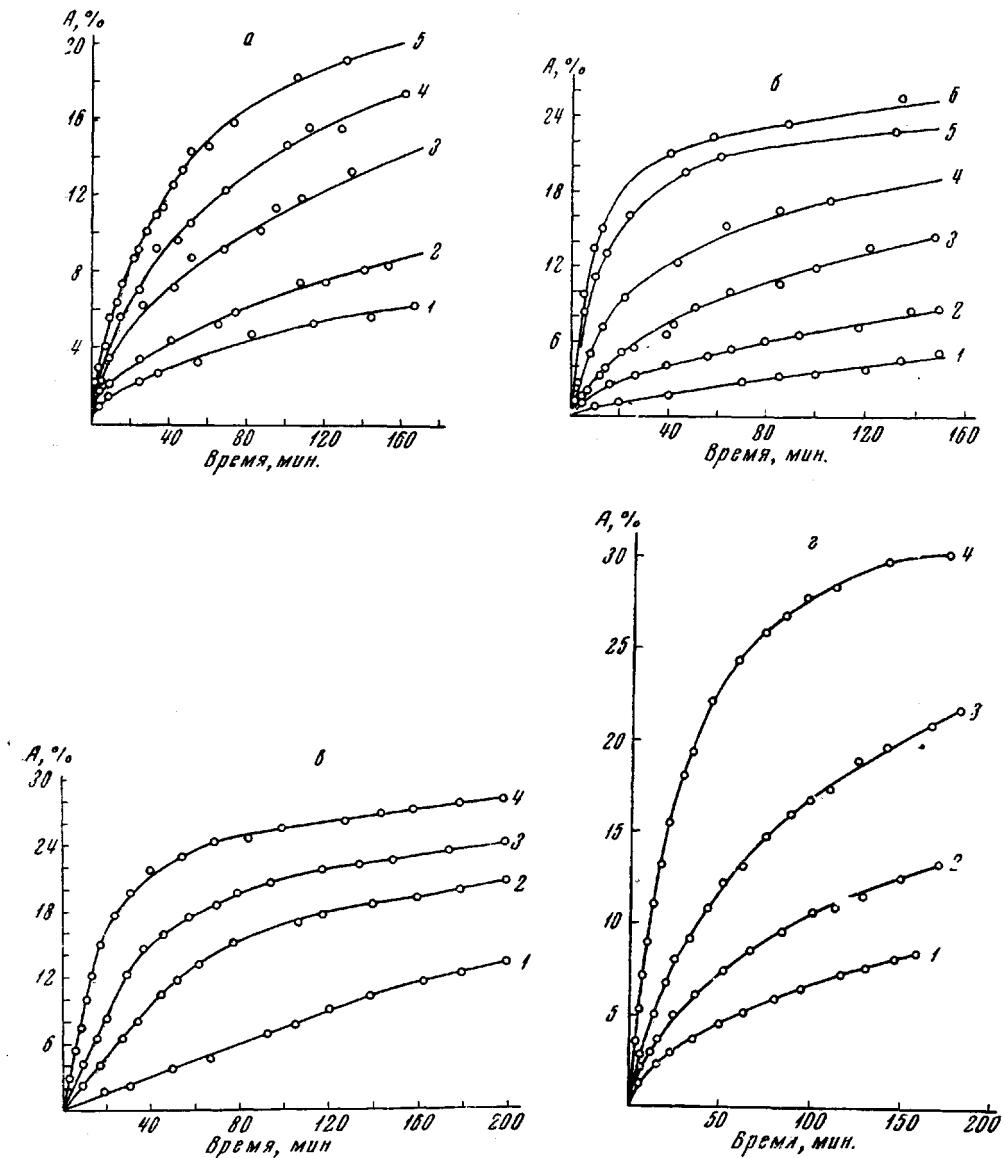


Рис. 1. Зависимость потери в весе (A) от продолжительности нагревания при различных температурах для полибензоксазолов ПБ-Т (а), ПБ-И (б), ПБ-ДФО (в) и СН-ПБ-ДФО (г).

Температура деструкции ($^\circ\text{C}$): а: 1 — 577, 2 — 590, 3 — 605, 4 — 617, 5 — 628; б: 1 — 565, 2 — 581, 3 — 600, 4 — 617, 5 — 636; в: 1 — 531, 2 — 553, 3 — 569, 4 — 591; г: 1 — 462, 2 — 481, 3 — 500, 4 — 531

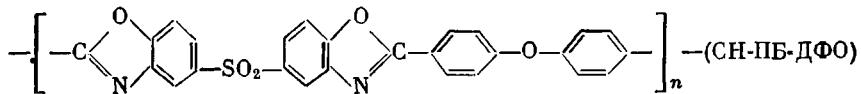
этой температуры начинается выделение заметного количества летучих продуктов. При этом полимер чернеет, однако, как и в случае ароматических полиимидов, сохраняет исходную форму [2].

На рис. 1, а — в представлены зависимости потери в весе полибензоксазолов ПБ-Т, ПБ-И и ПБ-ДФО соответственно при различных температурах от времени. Видно, что при достаточно высоких температурах

скорость деструкции резко падает при 20%-ной конверсии. Сравнение скоростей деструкции этих полимеров показывает, что по термостойкости они располагаются в следующий ряд: ПБ-ДФО < ПБ-И < ПБ-Т. Из зависимостей логарифма скорости деструкции от $1/T$ были определены кажущиеся энергии активации процессов деструкции, оказавшиеся равными для всех трех исследованных полимеров 58 ± 3 ккал/моль. Очевидно, различие в строении полимерной цепи должно сказываться на величине предэкспоненциального множителя. Действительно, расчеты показывают, что предэкспоненты реакции деструкции полибензоксазолов составляют следующее отношение

$$k_0_{\text{ПБ-ДФО}} : k_0_{\text{ПБ-И}} : k_0_{\text{ПБ-Т}} = 12,6 : 1,26 : 1$$

Поскольку гибкость цепей этих полимеров уменьшается в том же порядке [3], можно сделать вывод, что введение различных «шарнирных» звеньев в цепь полимера приводит к увеличению скорости деструкции вследствие увеличения предэкспоненциального множителя реакции. Безусловно, это может быть верно только в том случае, если прочность вводимых в полимер связей близка к прочности C—C-связей (например, C—O-связи). В противном случае можно ожидать снижения термической стабильности и в результате снижения энергии активации. Так например, введение SO₂-группы в цепь полибензоксазола (связь в группировках C₆H₅—SO₂—C₆H₅ значительно менее прочна, чем в случае C₆H₅—C₆H₅ или C₆H₅—O—C₆H₅-связей) вызывает существенное уменьшение термической стабильности полимера, как нами было ранее показано [4]. Введение двух SO₂-групп в звено полимера вызывает еще большее уменьшение термической устойчивости [4]. Исследование кинетики деструкции полибензоксазола, содержащего в звене как дифенилоксидные, так и дифенилсульфоновые группы



показало (рис. 1, 2), что энергия активации процесса деструкции этого полимера равна 40 ккал/моль. Это подтверждает наше предположение о том, что введение в цепь полибензоксазола связей менее прочных, чем C—C и C—O-связи, понижает термическую устойчивость также и в результате уменьшения величины энергии активации процесса термической деструкции.

При деструкции ПБ-И были идентифицированы следующие газообразные продукты: CO, CO₂, H₂, HCN, C₆H₆ и CH₄. Кроме того был выделен твердый кристаллический продукт, легко растворимый в воде и имеющий температуру разложения $\sim 90^\circ$. Качественный анализ этого продукта на ионы CO₃²⁻, NH₄⁺ и CN⁻ показал, что он представляет собой смесь NH₄HCO₃ и NH₄CN. Образование последних может быть представлено как результат взаимодействия NH₃, H₂O, CO₂ и HCN, образующихся при деструкции. Таким образом, обнаружение кислого углекислого аммония указывает на образование воды при деструкции ПБ-И.

Образование воды, амиака и двуокиси углерода свидетельствует о том, что при деструкции ПБ-И происходят гидролитические процессы. Если предположить, что названные соединения выделяются в результате реакций концевых групп макромолекул, и каждая макромолекула дает одну молекулу воды, то при деструкции 1 г полимера, имеющего молекулярный вес 30 000, возможно образование только $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ г воды. В действительности на 1 г полимера образуется около $4 \cdot 10^{-3}$ г воды ($\sim 0,015$ г NH₄HCO₃). По-видимому, образование такого количества воды при деструкции полибензоксазолов связано с неполной циклизацией поли-*o*-оксимида и наличием низкомолекулярной фракции в полимере. Реакции

концевых групп макромолекул этой фракции приводят к увеличению молекулярного веса полимера, как это было показано ранее [3] для более низких температур (350°), и образованию воды. Выделяющаяся вода в условиях деструкции способна гидролизовать бензоксазольные циклы с образованием амидных связей, дальнейший гидролиз которых может привести к образованию аминных и карбоксильных групп; при распаде последних и образуются аммиак и двуокись углерода. Следует отметить, что при деструкции самих ароматических полиамидов [5] образуются аналогичные продукты; это указывает на существование одинаковых процессов при деструкции полиамидов и полибензоксазолов.

Однако нельзя игнорировать и возможность протекания радикальных реакций при распаде полибензоксазолов, на что указывает образование окиси углерода, метана и бензола. Кроме того, ранее было найдено [6], что деструкция модельного соединения — 2-фенилбензоксазола, распад которого может быть, по-видимому, исключительно гомолитическим, также приводит к аналогичным продуктам деструкции — CO, CO₂, H₂, HCN и C₆H₆. Наличие одинаковых продуктов деструкции и близость температур, при которых начинается образование летучих продуктов (2-фенилбензоксазол начинает разлагаться при 530—550°), свидетельствует о протекании в полибензоксазолах и реакций гомолитического распада химических связей.

Остаток после деструкции ПБ-И сильно обуглерожен и дает сигнал ЭПР (узкий синглет). Элементарный анализ остатка после деструкции при 615° (потеря в весе 24,5%) был следующим (%): C 82,52; H 3,34; N 6,56; после деструкции при 636° (потеря в весе 25%) найдено (%): C 82,18; H 4,75; N 6,11. Элементарный анализ исходного полимера (%): C 76,30; H 3,11; N 8,05. Таким образом, при деструкции возрастает содержание в полимере углерода и водорода и уменьшается содержание азота и кислорода, что указывает на преимущественный распад в полимере оксазольных циклов. Однако содержание этих элементов уменьшается только на 30%, хотя деструкция практически в этих условиях прекращается, и полосы поглощения бензоксазольных циклов в ИК-спектрах исчезают. Обращает на себя внимание и сохранение соотношения O:N в образцах после деструкции (O:N = 1,15:1). Изучение изменения ИК-спектра полибензоксазола ПБ-И в процессе его деструкции (рис. 2) показывает, что при температурах $\sim 500^\circ$, когда еще не происходит выделение летучих продуктов деструкции, наблю-

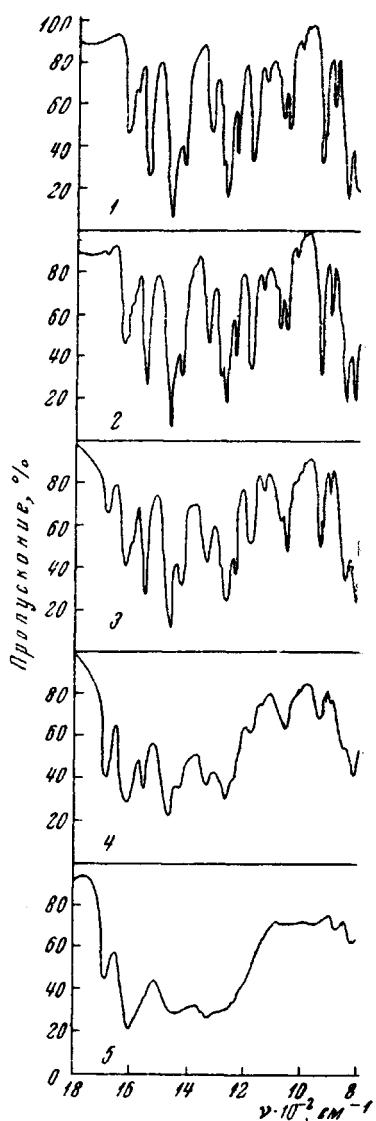
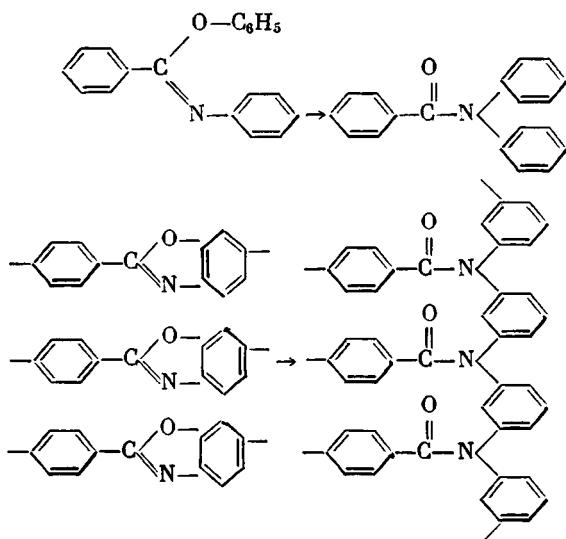
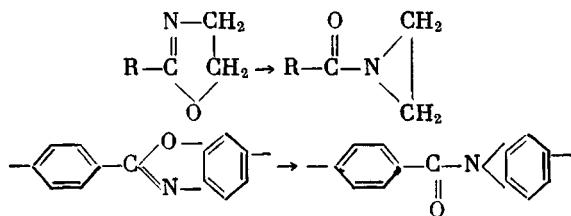


Рис. 2. Изменение ИК-спектра пленки полибензоксазола ПБ-И в процессе термической деструкции за 1 час при 420 (1), 500 (2), 550 (3), 600 (4) и 650° (5).

дается появление новой полосы поглощения в области 1690 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается с возрастанием температуры деструкции. В то же время происходит исчезновение полос поглощения 935, 1555 и 1630 см^{-1} , характерных для бензоксазольных циклов [7]. В ИК-спектрах полимеров после деструкции, элементарный анализ которых приведен выше, полосы поглощения бензоксазольного цикла практически отсутствуют. Эти результаты показывают, что при деструкции полибензоксазолов происходит как разложение бензоксазольных циклов (уменьшение содержания N и O в полимере, исчезновение полос поглощения бензоксазольных циклов в ИК-спектрах), так и перегруппировка оксазольных циклов (сохранение соотношения O : N в полимере). На протекание перегруппировки также указывает появление в ИК-спектрах продуктов деструкции полосы поглощения при 1960 см^{-1} , т. е. в области колебаний карбонильной группы. Как уже отмечалось выше, появление этой полосы наблюдается при значительно более низких температурах, чем те, при которых образуются летучие продукты, возникающие вследствие разложения оксазольных циклов. Это соответствует большей скорости перегруппировки по сравнению с разложением. Реакция перегруппировки, очевидно, протекает аналогично перегруппировке иминоэфиров в третичные амиды [8]:



Кроме того, возможен и другой путь перегруппировки, приводящий также к структуре третичного амида, аналогичный термической перегруппировке оксазолинов [9]:



Таким образом, исследование кинетики термической деструкции ряда ароматических полибензоксазолов показало, что скорость деструкции зависит от гибкости полимерной цепи. Введение в цепь полимера «шарнирных» групп вызывает увеличение скорости деструкции. При этом, если прочность вводимых связей сравнима с прочностью C—C-связей, увеличение скорости деструкции связано с увеличением предэкспоненциального мно-

жителя реакции без существенного изменения энергии активации деструкции. В случае введения групп с менее прочными связями скорость деструкции увеличивается также и в результате уменьшения энергии активации процесса.

Исследование продуктов деструкции полибензоксазолов показало, что процесс протекает по трем конкурирующим направлениям: перегруппировка оксазольных циклов, гомолитический распад химических связей и гидролитические реакции, протекающие в результате образования воды при конденсации функциональных групп, содержащихся в низкомолекулярной фракции полимера.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Вознесенской и В. С. Якубовичу за предоставление образцов полимеров, А. Я. Якубовичу и Г. И. Бразу за полезное обсуждение результатов.

Выводы

1. Исследована кинетика термической деструкции ароматических полибензоксазолов, отличающихся строением элементарного звена. Выяснено влияние гибкости полимерных цепей и прочности связей на скорость термической деструкции.

2. Исследован состав продуктов деструкции и изменения, происходящие в полимере в процессе деструкции; рассмотрены реакции, приводящие к деструкции полибензоксазолов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Г. И. Браа, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясищкова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 272, 1966.
- S. D. Vugisik, Polymer, 5, 435, 1964; 6, 49, 1965.
- И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браа, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
- А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браа, Н. Н. Вознесенская, В. С. Якубович, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А9, 1782, 1967.
- Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
- Г. И. Браа, Г. В. Мясищкова, А. Я. Якубович, В. П. Базов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 2, 215.
- R. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. acta, 19, 1855, 1963.
- K. B. Wiberg, B. I. Rowland, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2205, 1955.
- H. L. Wehrmeister, J. Organ. Chem., 30, 664, 1965.

THERMAL DEGRADATION OF AROMATIC POLYBENZOXAZOLES

I. E. Kardash, A. Ya. Ardashnikov, A. N. Pravednikov

Summary

Kinetics of thermal degradation of some aromatic polybenzoxazoles based on 3'3-dihydroxybenzidine and isophthalic, terephthalic and 4,4'-diphenyloxide acids have been investigated. Dependence of the degradation rate on structure of the polymer chain, effects of the chain flexibility and bond strength on activation energy and preexponent factor have been shown. As shown by studies of the degradation products several competitive processes such as hydrolytic, homolytic, ones and rearrangement simultaneously take place.