

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1969

УДК 678.01.54

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

*C. P. Рафикова, B. B. Родз, И. В. Журавлева,
E. M. Бондаренко, П. Н. Грибкова*

Несмотря на значительные успехи в области синтеза новых термостойких полимерных веществ, современную технику не удовлетворяют рабочие температуры эксплуатации таких материалов. Этот недостаток в принципе может быть в значительной мере устранен путем нахождения рациональных способов стабилизации высокомолекулярных соединений. Однако попытки повышения термостабильности теплостойких полимеров введением таких общепринятых стабилизаторов, как фенолы, амины, сульфиды, фосфиты и др., не привели к положительным результатам, поскольку они сами разлагаются раньше, чем начинается разрушение теплостойких полимеров. Стабилизация теплостойких полимеров введением в них термически устойчивых соединений с системой сопряженных связей оказалась более эффективной [1–3]. Однако применение таких соединений ограничивается тем, что они сильно окрашены и плохо сочетаются с полимерами.

Ранее [4] нами был предложен новый принцип стабилизации полимеров, заключающийся в том, что в полимер или в полимерную цепь вводятся такие соединения или фрагменты, которые способны распадаться с образованием подвижных атомов или свободных радикалов. При этом было показано, что эффективность стабилизирующего соединения или фрагмента цепи в значительной мере определяется близостью температур разложения стабилизирующего фрагмента и полимера.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение стабилизации теплостойких полимеров разных классов путем введения различных стабилизаторов, действие которых основано на принципе, изложенном в [4]. В качестве объектов исследования были выбраны теплостойкие полимеры трех различных классов: полиарилаты, полиамиды и полигетероарилены, строение и некоторые характеристики которых представлены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов использованные полимеры* подвергали специальной очистке. Образцы полиарилатов трижды переосаждали метанолом из хлороформа. Полиамиды А-2 и А-9 очищали путем двукратного высаживания водой из растворов в диметилформамиде. Полигетероарилены ДПА-1,2,4, ДПО-1,3,4, ДПО-1,2,4-Б и ДПО-1,3,4-Б очищали переосаждением водой из серной кислоты. После высушивания в вакууме при 90–110° содержание влаги в образцах не превышало 0,3% (по Фишеру).

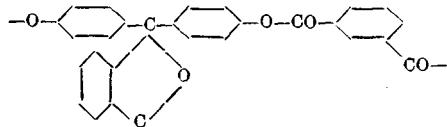
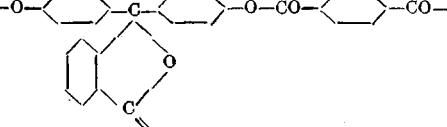
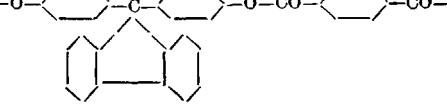
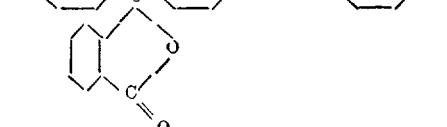
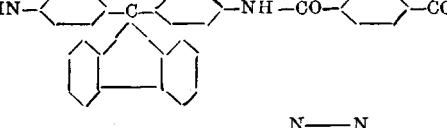
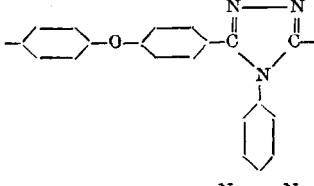
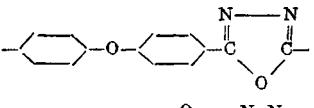
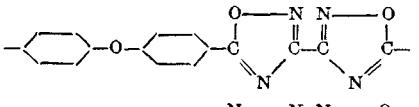
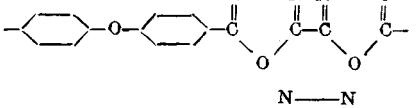
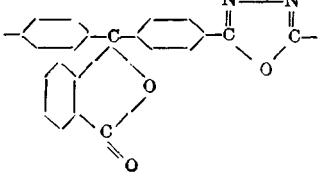
Для стабилизации полимеров использовали различные соединения, такие, как фталоцианины металлов или галоидные соли металлов. Эти вещества очищали перекристаллизацией или переосаждением в соответствии с рекомендуемыми методиками [5].

Стабилизаторы вводили в полимер двумя путями. При использовании порошкообразных полимеров добавки к ним вводили в виде растворов или суспензий в хлороформе, спирте или другом летучем растворителе или же путем гомогенного смешения в твердой фазе. Для проведения испытаний использовали или порошок стабилизированного полимера или пленки толщиной около 30 мк, полученные поливом из 5–10%-ных растворов.

Исследование стабилизирующего действия введенных добавок вели в изотермических условиях на воздухе на весах непрерывного взвешивания. При этом продол-

* Авторы выражают благодарность Я. С. Выгодскому, А. В. Дьяченко, В. А. Панкратову, С. Н. Салазкину, А. Л. Русанову за предоставление образцов полимеров.

Таблица 1
Состав и некоторые свойства исследуемых полимеров

Шифр	Структурная формула элементарного звена полимера	Молекулярный вес	Температура размягчения, °C	Температура разложения, °C
Ф-1		36 000	350—360	400
Ф-2		50 000	350—360	410
Д-9		71 000	350—360	430
А-2		35 700	380—390	400
А-9		45 000	370—380	420
ДПА-1, 2, 4		—	260—280	375
ДПО- 1, 3, 4		—	—	375
ДПО- 1, 2, 4-Б		—	—	250
ДПО- 1, 3, 4-Б		—	—	325
ФПО- 1, 3, 4		83 000	380—400	400

жительность нагревания и температуру опыта выбирали, исходя из вероятного режима переработки полимеров. В большинстве случаев такие опыты проводили при 350° в течение 30 или 60 мин. Испытание прочностных характеристик стабилизированных полимеров осуществляли стандартным способом на приборе Шоппера.

Результаты опытов и их обсуждение

В первой серии опытов для сравнения изучали стабилизирующую действие фталоцианинов различных металлов, которые весьма устойчивы при высоких температурах [6]. Выбор этих соединений в качестве стабилизаторов для термостойких материалов был обусловлен тем, что фталоциани-

Таблица 2

Влияние фталоцианинов металлов (0,5 вес. %) на стабильность полимеров при старении на воздухе в течение 30 мин.

Полимер	Температура старения, °С	без стабилизатора	Потеря веса, %			
			фталоцианины металлов			
			Mg	Cu	Ni	Co
Ф-1	350	5,10	0,20	0,71	0,30	0,90
Ф-2	350	4,65	0,35	0,60	0,35	0,95
Д-9	350	4,50	3,20	4,05	4,05	4,11
А-2	350	3,00	0,31	0,61	1,02	1,23
А-9	350	2,80	2,05	2,23	2,31	2,45
ДПА-1,2,4	350	5,20	3,17	3,65	3,92	4,27
ДПО-1,3,4	350	1,60	0,23	0,43	0,83	1,12
ДПО-1,2,4-Б	275	1,20	0,45	0,67	0,92	1,08
ДПО-1,3,4-Б	325	3,60	2,08	2,42	2,82	2,91
ФПО-1,3,4	350	5,20	1,82	2,63	2,61	2,85

ны некоторых металлов обладают высокой концентрацией парамагнитных частиц (ПМЧ) [7]. Проведенные исследования показали (табл. 2), что введение в полимеры фталоцианинов металлов во всех рассмотренных случаях приводит к повышению устойчивости термостойких полимеров. Однако эффективность стабилизирующего действия оказывается различной в зависимости от строения полимера и стабилизатора. Так, например, фталоцианин меди существенно улучшает стабильность полиарилатов, содержащих лактонный цикл, но его действие в меньшей степени сказывается на свойствах полимера Д-9. Аналогичные явления наблюдаются при сравнении полiamидов А-2 и А-9, где более высокий стабилизирующий эффект отмечен у полiamида, имеющего в своем составе лактонный цикл. Те же самые выводы можно сделать, рассматривая действие фталоцианина меди по отношению к полигетероариленам.

В свою очередь, обращает на себя внимание различное влияние фталоцианинов разных металлов на один и тот же полимер. Особенно интересно сравнение действия фталоцианинов меди и магния. Если исходить только из гипотезы об активности стабилизаторов с высоким содержанием ПМЧ, то в этом случае большего эффекта следовало ожидать от производного меди. Однако, как следует из данных табл. 2, во всех исследованных случаях стабилизирующий эффект фталоцианина магния выше, чем у других фталоцианинов.

Таким образом, добавка фталоцианинов металлов, в особенности фталоцианина магния, позволяет существенно повысить термостойкость полимеров, что вполне достаточно для переработки их на литьевых машинах. Механизм стабилизации в данном случае не может быть объяснен однозначно взаимодействием ПМЧ с макрорадикалами, образующимися при разложении полимеров. По-видимому, параллельно происходит перекоор-

динация с образованием хелатных соединений сложного строения, в которых наряду с азиновыми группами лигандами могут являться отдельные участки макромолекул. В частности, на это указывает наличие разницы в действии фталоцианинов магния на полимеры различного строения.

Эти данные свидетельствуют также о том, что стабилизирующий эффект связан не только с наличием ПМЧ (или ПМ-центров), но и, безусловно, зависит от подвижности реакционных центров вводимого ингибитора. Действительно, радикально-цепные процессы в высоковязкой среде (каковой является твердый полимер выше температуры стеклования) имеют свои особенности, обусловленные диффузионным контролем элементарных

актов обрыва цепи [8]. Поскольку подвижность макрорадикалов мала, то обеспечение обрыва в кинетической области с достаточной скоростью будет зависеть не только от концентрации, но и от подвижности ингибитора.

В большинстве случаев применение подвижных ингибиторов ограничивается их летучестью. В то же время ингибирование распада термостойких полимеров должно осуществляться при гораздо более высоких температурах, чем в случае обычных высокомолекулярных соединений. Очевидно, наиболее эффективными ингибиторами будут те, которые распадаются примерно в тех же температурных условиях, что и защищаемое соединение. При этом прямой расход ингибирующих центров будет меньше в том случае, если энергия активации их разложения

разрыва наиболее слабых связей

полимера, распад которых обычно обусловливает начало цепного разложения. Такой стабилизирующий эффект могут проявлять, например, галогениды металлов, энергия разрыва связи $\text{Me}-\text{Hal}$ [9], в которых достаточно близка энергия активации деструкции некоторых термостойких поликонденсационных полимеров. На рис. 1 представлена зависимость потери веса образцов от разности между величинами энергии разрыва связи металл — галоид и эффективной энергией активации деструкции полимеров. Данные по другим исследованным полимерам представлены в табл. 3. Из этих результатов следует, что чем ближе энергии разрыва связи металл — галоид к эффективной энергии активации деструкции полимера, тем выше стабилизирующий эффект. В соответствии с этим различное действие на устойчивость полимеров оказывают разные галоидные соли одного и того же металла. Наибольшей эффективностью обладают иодистые соли, тогда как хлориды ведут к некоторому ухудшению свойств полимеров.

Рис. 1. Эффект стабилизации полимеров Ф-2 (а), А-2 (б), А-9 (в) и ДПО-1,3,4 (г) хлористыми (\circ), бромистыми (Δ) и иодистыми (\square) солями металлов (1 вес.%) при деструкции на воздухе в течение 30 мин. при 350° . Пунктирные линии — потеря веса нестабилизированных полимеров; 1 — соли Cd, 2 — Cu, 3 — K, 4 — Na

будет находиться в пределах энергии полимера, распад которых обычно обусловливает начало цепного разложения. Такой стабилизирующий эффект могут проявлять, например, галогениды металлов, энергия разрыва связи $\text{Me}-\text{Hal}$ [9], в которых достаточно близка энергия активации деструкции некоторых термостойких поликонденсационных полимеров. На рис. 1 представлена зависимость потери веса образцов от разности между величинами энергии разрыва связи металл — галоид и эффективной энергии активации деструкции полимеров. Данные по другим исследованным полимерам представлены в табл. 3. Из этих результатов следует, что чем ближе энергии разрыва связи металл — галоид к эффективной энергии активации деструкции полимера, тем выше стабилизирующий эффект. В соответствии с этим различное действие на устойчивость полимеров оказывают разные галоидные соли одного и того же металла. Наибольшей эффективностью обладают иодистые соли, тогда как хлориды ведут к некоторому ухудшению свойств полимеров.

Естественно, что устойчивость солей металлов связана не только с природой атома галогена, но и с природой металла. В этом отношении особенно интересны соли кадмия и меди, которые и проявляют наиболее отчетливый стабилизирующий эффект.

Найденные зависимости показывают, что эффективность стабилизатора непосредственно связана, с одной стороны, с энергией разрыва связей в стабилизаторе, а с другой — с эффективной энергией активации деструкции полимера.

Таким образом, при выборе стабилизаторов для полимерных материалов, особенно теплостойких, следует уделять серьезное внимание энергетической стороне процесса, которая во многих случаях может оказать решающее значение. Следует отметить, что полученные данные, вероятно, справедливы для многих классов полимеров. Об этом, в частности, свидетельствует симбатный ход кривых на рис. 1, соответствующих разным типам высокомолекулярных соединений.

Таблица 3

**Влияние галоидных солей металлов (1,0 вес. %) на стабильность полимеров.
Деструкция на воздухе в течение 30 мин. при 350°**

Добавка	Потеря веса, %									
	Ф-1	Ф-2	Д-9	А-2	А-9	ДПА-1, 2,4	ДПО-1, 3,4	ДПО- [*] 1, 2,4-Б	ДПО- ^{**} 1, 3,4-Б	ФПО-1, 3,4
Без стабилизатора	5,10	4,65	4,50	3,00	2,80	5,20	1,60	1,20	3,60	5,20
CdI ₂	2,10	3,50	2,75	1,91	1,82	5,12	1,10	1,01	3,02	3,02
CdCl ₂	4,80	5,25	4,90	3,08	3,25	5,53	1,75	1,42	3,73	4,71
CuI ₂	3,20	2,82	2,52	2,31	1,73	4,85	0,91	1,05	2,85	3,09
CuBr ₂	5,20	4,63	4,81	2,87	2,91	6,08	1,63	1,25	3,73	5,45
CuCl ₂	8,52	9,21	6,52	4,73	5,01	9,12	3,82	2,50	8,54	8,33
NaI	4,61	3,05	4,21	2,54	2,53	5,07	1,15	1,37	2,85	4,72
KI	6,20	7,72	5,83	4,05	3,89	7,51	2,28	1,91	6,54	6,15

* Испытание полимера приводили при 275°. ** Испытание полимера проводили при 325°.

Общим недостатком стабилизации полимеров соединениями с системой сопряженных связей, комплексными соединениями или солями металлов является то, что они в большинстве случаев окрашены и плохо сочетаются с полимерами. С нашей точки зрения, наиболее высокий эффект стабилизации полимеров может быть достигнут в случае выведения стабилизирующих фрагментов непосредственно в полимерную цепь. Такие фрагменты цепи удобно вводить в полимер в процессе синтеза, например, в качестве концевых групп.

Таблица 4

Эффект стабилизации Ф-2 различными галоидными соединениями

Полимер	Потеря веса, %			
	350°		400°	
	30 мин.	60 мин.	30 мин.	60 мин.
Полиарилат Ф-2 (контрольный образец)	4,65	7,80	8/10	13,20
Ф-2 с закрытой концевой группой	2,23	5,12	7,60	15,20
Ф-2, содержащий: хлор	1,80	3,23	5,00	10,30
бром	1,72	2,87	4,80	9,70
иод	0,20	0,53	4,20	8,50

зации полимеров может быть достигнуто в случае выведения стабилизирующих фрагментов непосредственно в полимерную цепь. Такие фрагменты цепи удобно вводить в полимер в процессе синтеза, например, в качестве концевых групп.

Учитывая требования, предъявляемые к таким фрагментам макромолекулярной цепи с точки зрения величины энергии разрыва связей в них, следовало обратиться к некоторым ароматическим соединениям, содержащим арилгалоидную связь, которые обладают достаточной термостойкостью, но способны при высоких температурах распадаться с образованием свободных радикалов [10, 11].

С целью проверки такого предположения была исследована стойкость к термоокислению полиарилата Ф-2, содержащего в качестве концевых групп остатки галогенбензойных кислот. Для получения такого полиарилата в процессе синтеза в реакционную смесь добавляли 0,03 мол. % хлорангидрида соответствующей *n*-галогенбензойной кислоты. Для сравнения исследовали также термостойкость полиарилата Ф-2, полученного в присутствии 0,03 мол. % бензойной кислоты.

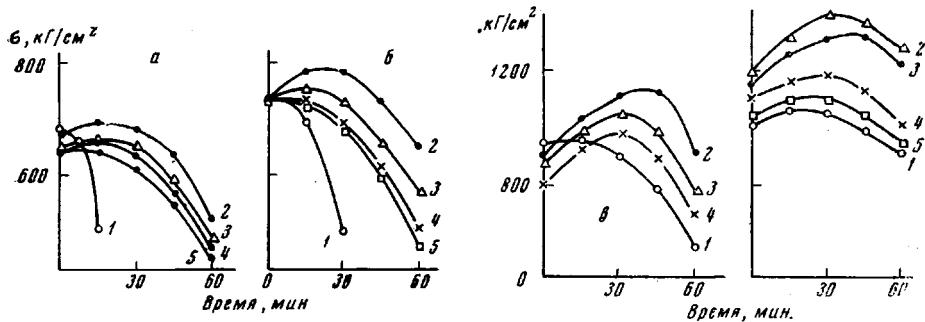


Рис. 2. Изменение прочностных характеристик полимеров Ф-1 (а), Ф-2 (б), А-2 (в) и ФПО-1,3,4 (г) в процессе старения на воздухе при 350°: 1 — нестабилизированные образцы; 2—5 — образцы стабилизированные 0,5 вес.% фталоцианина Mg (2), Cu (3), Co (4) и Ni (5)

Как видно из данных, представленных в табл. 4, все полиарилаты, содержащие остатки галогенбензойных кислот, являются более стабильными при 350 и 400°, чем полиарилаты обычного типа или содержащие в качестве концевого звена остаток бензойной кислоты. И в этом случае наибольший стабилизирующий эффект отмечен при введении остатка *n*-иодбензойной кислоты, поскольку энергия разрыва связи С—I в этих соединениях больше всего приближается к эффективной энергии активации деструкции полиарилата Ф-2 [9—11].

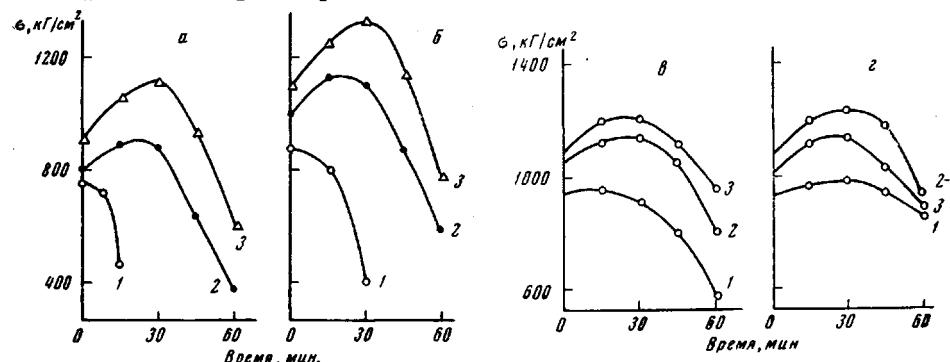


Рис. 3. Изменение прочностных характеристик полимеров Ф-1 (а), Ф-2 (б), А-2 (в) и ФПО-1,3,4 (г): 1 — нестабилизированный образец; 2, 3 — образцы, стабилизированные 1,0 вес.% полуиодистой меди (2) и иодистого кадмия (3)

Интересно отметить, что концентрация ПМЧ в стабилизованных и нестабилизованных образцах после их нагревания при 400° отличается мало. Это еще раз подтверждает наше мнение о том, что наличие ПМЧ само по себе не является решающим для получения высокого стабилизующего эффекта.

Такая характеристика полимеров, как изменение их веса в процессе старения, является весьма важной для общей оценки эффективности того или иного стабилизатора. Однако с эксплуатационной точки зрения наиболее важным является изучение механических свойств полимеров, в частности, изменение прочностных свойств пленок в процессе старения.

Как показали наши исследования, во всех случаях, когда уменьшение потери веса полимеров свидетельствовало о положительном эффекте, оказываемом введенным стабилизатором, улучшались и прочностные характеристики полимеров. Как видно из рис. 2 и 3, добавка к полимерам фталоцианинам металлов или солей металлов приводит к некоторому понижению прочностных характеристик исходных полимеров, что, видимо, во многом объясняется недостаточной совместимостью полимера и стабилизатора. Этих явлений не наблюдается при рассмотрении прочностных свойств полиарилата Ф-2, стабилизированного галогенбензойными кислотами (рис. 4). Более того, прочность исходных стабилизированных пленок в этом случае даже несколько выше, чем у нестабилизованных образцов.

Предел прочности при растяжении стабилизированных полимеров на разрыв зависит от продолжительности нагревания. Во всех случаях, когда введение стабилизатора приводит к положительному эффекту, наблюдается тенденция к росту прочности пленок в первые 15—30 мин. выдержки при 350° на воздухе. В дальнейшем предел прочности при растяжении постепенно понижается, а затем резко падает. Однако во всех случаях механические свойства стабилизированных полимеров заметно лучше нестабилизированных образцов, прочность которых фактически заметно падает до нуля в течение первых 10—15 мин. нагревания (рис. 2—4).

Суммарное рассмотрение всех полученных результатов показывает, что наибольший стабилизирующий эффект отмечается в том случае, когда стабилизатор вводится непосредственно в полимерную цепь в качестве ее фрагментов. Важны при этом и величины энергий связей между атомами в стабилизирующих звеньях макромолекул. В этом отношении особенно характерно поведение полиарилата Ф-2, содержащего фрагменты *n*-подбензойной кислоты, прочностные характеристики которого в течение одного часа и более при 350° остаются не ниже исходных значений.

Выводы

1. Изучена стабилизация термостойких полимеров (полиарилатов, полiamидов и полигетероариленов) различными типами стабилизаторов, в том числе фталоцианинами и галоидными солями металлов, а также путем введения в макромолекулу фрагментов, содержащих арилгалоидную связь.

2. Показано, что эффективность стабилизатора непосредственно связана, с одной стороны, с энергией разрыва связей в стабилизаторах, а с другой — с эффективной энергией активации деструкции исследованных полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 375.
2. А. А. Берлин, Г. И. Басс, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962 1494.
3. А. А. Берлин, Г. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
4. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, В. В. Родз, Докл. АН СССР, 171, 115, 1966.

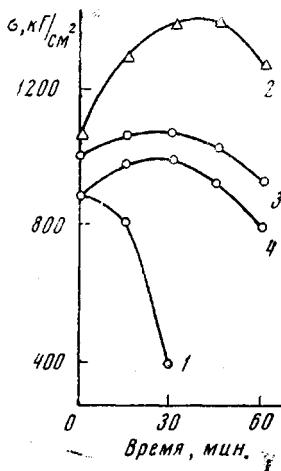


Рис. 4. Изменение прочностных характеристик нестабилизированного полимера Ф-2 (1) и стабилизированных образцов полиарилата Ф-2, содержащих связь арил — иод (2), арил — бром (3) и арил — хлор (4)

5. Сб. Неорганические синтезы, Изд-во иностр. лит., т. I—III, 1952.
 6. E. O. Lawton, J. Phys. Chem., **62**, 384, 1958.
 7. Э. Г. Шароян, Н. Н. Тихомирова, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, **5**, 697, 1964.
 8. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафикова, Н. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, **165**, 133, 1965.
 9. В. И. Веденеев, Д. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы понижации и сродство к электрону. Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
 10. E. T. Butler, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **39**, 19, 1943.
 11. J. E. Bunnett, R. E. Zahler, Chem. Revs, **49**, 308, 1951.
-

ABOUT STABILIZATION OF THERMOSTABLE POLYMERS

*S. R. Rafikov, V. V. Rode, I. V. Zhuravleva,
E. M. Bondarenko, P. N. Griškova*

Summary

Stabilization of thermostable polycondensation polymers (aromatic polyesters, polyamides, polyheteroarylenes) with different types of stabilizers (metal halides and phtalocyanides, aromatic compounds with aryl-halogen bonds) has been considered. Stabilizing effect is related not only to presence of paramagnetic particles or centers but also to mobility of the inhibiting reactive centers. Stabilizer efficiency is correlated on one hand with the energy of chain scission in the stabilizer and on the other with effective activation energy of the polymer degradation. The data obtained corroborate the new concept of stabilization of high temperature polymers that is introduction of fragments into macromolecules which decompose to mobile free radicals at higher temperatures.