

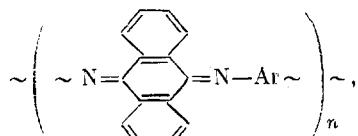
УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАНТРАХИНОНИМИНОВ*С. М. Межиковский, А. А. Гуров, Н. И. Мягчиева,
Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин*

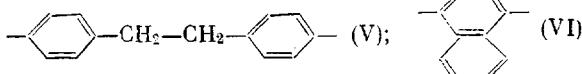
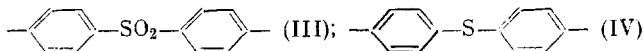
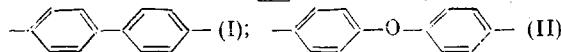
Настоящая работа посвящена сравнительному изучению термической и термоокислительной деструкции полиантрахинониминов (ПАХИ) в зависимости от их химического строения.

Экспериментальная часть

Исследовали продукты совместной поликонденсации антрахинона с различными ароматическими диаминами



где Ar:



Методы синтеза и характеристики продуктов описаны в [1]. Образцы полимеров перед испытанием сушили в вакууме при 160–180° в течение 8–10 час.

Испытания проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдэй в воздухе и в атмосфере инертного газа со скоростью подъема температуры $3 \pm 0,1$ град/мин. Для специальных опытов некоторые образцы предварительно вакуумировали 6 час. при 400°.

Кинетические параметры рассчитывали по методу [2].

Результаты и их обсуждение

При нагревании до 140–190° все исследованные полимеры характеризуются весовыми потерями от 1 до 5%, которым соответствует эндотермический пик на кривой ДТА.

В области температур 190–320° все испытанные полимеры также характеризуются потерями от 0,5 до 7 вес. %, но при этом кривая ДТА не адекватно реагирует на эти превращения для образцов разной структуры.

Деструкция ПАХИ-I протекает в два этапа: в интервале температур 260–380° она практически не зависит от среды, в которой происходит разложение, а при более высоких температурах с разными скоростями на

воздухе и в аргоне (рис. 1). ПАХИ-I, предварительно прогретый до 400°, начинает интенсивно разлагаться только при 365–375° со скоростями, соответствующими второму этапу разложения (рис. 1).

Предварительный нагрев образца ПАХИ-VI не оказывает влияния на характер его разложения на воздухе в области температур 360–600°, но

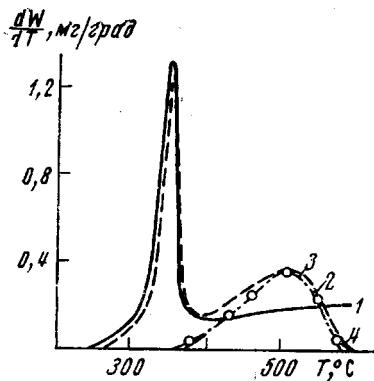


Рис. 1. Кривые ДТГ ПАХИ-I в аргоне (1) и на воздухе: исходный (2), после прогрева в вакууме (3), после испытания до 380° на воздухе (4)

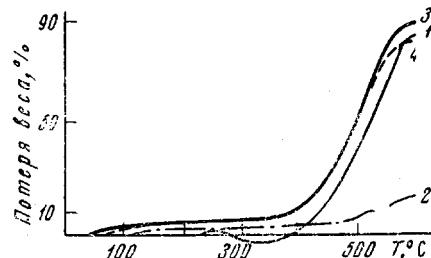


Рис. 2. Кривые ТГ ПАХИ-VI исходного (1, 2), после испытания до 340° на воздухе (3) и после прогрева в вакууме (4); 1, 3, 4 — на воздухе; 2 — в аргоне

меняет его в области низких температур, а именно, для исходного образца в интервале 280–350° процесс протекает с небольшим (до 2%) увеличением веса полимера (в аргоне привес отсутствует), тогда как предварительная термообработка до 340° на воздухе или в вакууме исключает привес в процессе последующего окислительного пиролиза (рис. 2).

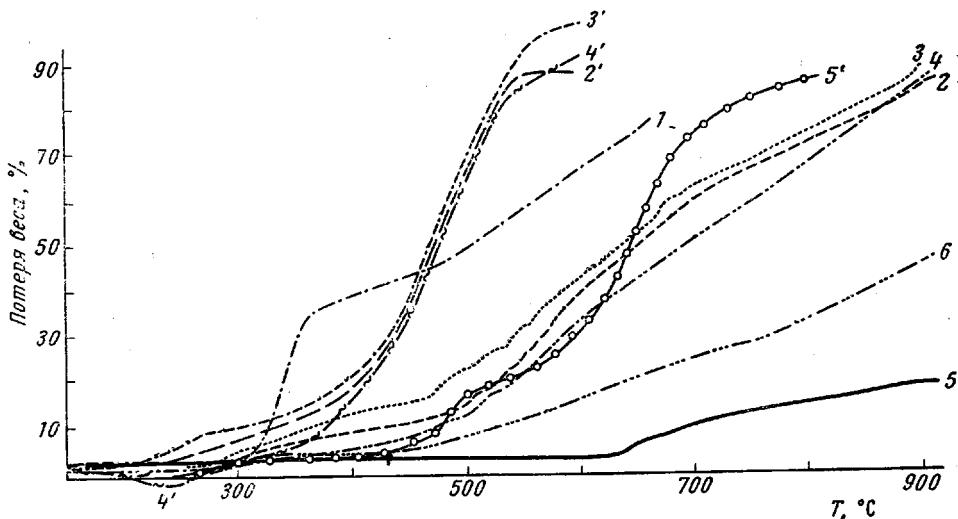


Рис. 3. Кривые ТГ ПАХИ-I—VI в аргоне (1—6) и ПАХИ-II—V на воздухе (2'—5')

Незначительный привес (~1,5%) обнаружен также при нагревании на воздухе от 180 до 225° образца ПАХИ-IV. В инертной атмосфере, а также для полимеров II и III увеличение веса не наблюдается (рис. 3).

Полимеры II – IV имеют практически одинаковый характер разложения на воздухе в диапазоне температур 350–550° и в аргоне при 470–980°. Кроме отличия полимера IV от полимеров II и III, отмеченного выше, ПАХИ-IV присущ еще дополнительный этап разложения при 550–630°.

Эта группа полимеров при деструкции в аргоне в диапазоне 470–580° характеризуется резкими скачкообразными «всплесками» на кривых ТГ и ДТГ.

При нагревании ПАХИ-V на воздухе или в аргоне при 180–380° полимер претерпевает превращения, которые проявляются в основном на кривой ДТА (рис. 4). Очень малые, труднопрегиструемые потери в весе (до 1%) сопровождаются двумя плохо разрешимыми, качественно противоположными по знаку энталпийными процессами. Дальнейшее разложение полимера V в инертной и окислительной атмосфере различно (рис. 3). На воздухе процессы, приводящие к весовым потерям, идут в три этапа. При нагревании в аргоне наблюдаются, по крайней мере, два этапа.

Приведенные выше результаты позволяют сделать некоторые заключения. Собственно деструкции ПАХИ при нагревании предшествуют процессы, которые не связаны с разрушением полимерных цепей, но сопровождаются весовыми превращениями и перераспределением связей в веществе.

Следует выделить несколько типов процессов, не связанных с собственно деструкцией. Первый из них реализуется при нагревании до 140–190°. Предварительное вакуумирование при 160–180°, которому подвергали образцы до испытаний, если и дает возможность удалить легколетучие примеси и адсорбированную влагу, то соприкосновение с воздухом в про-

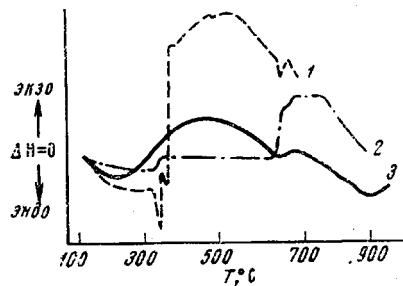


Рис. 4. Термограммы ПАХИ-I (1);
ПАХИ-V (2); ПАХИ-VI (3) в аргоне

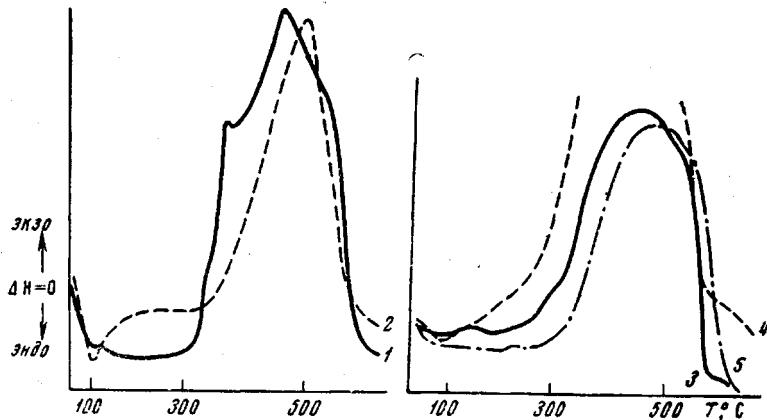


Рис. 5. Термограммы ПАХИ-I исходного (1) и после прогрева в вакууме (2) и ПАХИ-II (3), ПАХИ-IV (4) и ПАХИ-III (5) на воздухе

цессе подготовки опыта вновь приводит к поглощению воды*, которая и удаляется с эндотермическим эффектом при нагревании.

Весовые потери, которые проявляются в интервале 190–320°, скорее всего есть результат удаления из массы полимера продуктов реакций поликонденсации, протекающих между концевыми группами макромолекулы. Естественно, что такие реакции сопровождаются структурированием, о чем свидетельствует частичная или полная потеря растворимости в конц. H_2SO_4 после нагревания.

* Нельзя исключить также возможность адсорбции или комплексования кислоты на поверхности ПАХИ, но это менее вероятно.

**Кинетические параметры термической и термоокислительной деструкции ПАХИ
для разных этапов разложения**

ПАХИ	Среда, в ко- торой проис- ходит дест- рукция	Температурные интервалы отдельных этапов разложения и их кине- тические параметры									
		1			2			3			$E_{акт}/$ ккал/ моль
		$T, ^\circ\text{C}$	n	$E_{акт}/$ ккал/ моль	$T, ^\circ\text{C}$	n	$E_{акт}/$ ккал/ моль	$T, ^\circ\text{C}$	n	$E_{акт}/$ ккал/ моль	
I	Воздух	260—380	1,8	111,7	375—600	1,7	24,8	—	—	—	—
	Аргон	270—370	1,8	111,2	—	—	—	—	—	—	—
	Воздух *	—	—	—	360—600	1,4	27,0	—	—	—	—
II	Воздух	190—335	0,8	12	335—565	0,6	13,2	—	—	—	—
	Аргон	230—490	1,4	16	—	—	—	—	—	—	—
III	Воздух	180—300	2	23	320—600	0,6	13,2	—	—	—	—
	Аргон	230—460	1,5	17	—	—	—	—	—	—	—
IV	Воздух	240—325	2,7	45	325—550	0,6	11,5	550—650	0,3	45	—
	Аргон	200—450	1,5	16	—	—	—	—	—	—	—
V	Воздух	360—510	2	57,1	520—620	2	46,5	650—890	2	80,6	—
	Аргон	—	—	—	—	—	—	610—680	1	115,3	—
VI	Воздух	350—610	0,5	15,3	—	—	—	—	—	—	—
	» **	340—610	0,4	14,1	—	—	—	—	—	—	—
	» ***	335—600	0,4	13,8	—	—	—	—	—	—	—
	Аргон	385—740	1	29,4	—	—	—	—	—	—	—

* Образец после предварительного нагревания в вакууме в течение 2 час. при 400°. Такие же результаты получены для образца ПАХИ-I, подвергнутого предварительному динамическому разогреву до 380° на воздухе.

** Образец после предварительного динамического разогрева до 340° на воздухе.

*** Образец после предварительного нагревания в вакууме в течение 6 час. при 400°.

Сложный характер энталпийных кривых на этом этапе можно объяснить противоположностью тенденций протекающих тепловых реакций: поликонденсация, приводящая к образованию новых связей, и структурирование идут с выделением тепла, а удаление летучих продуктов реакции или остатков низкомолекулярных примесей — с поглощением. Интегральное значение теплот в каждый данный момент и определяет знак процесса в целом.

В случае нагревания в аргоне диапазон протекания реакций поликонденсации расширен в сторону более высоких температур по сравнению с испытаниями на воздухе. Это связано с двумя факторами. Во-первых, окислительная деструкция начинается до окончательного завершения поликонденсационных реакций; во-вторых, в окислительной среде возможны реакции концевых аминогрупп с кислородом и тогда исключается их участие в актах конденсации.

Наиболее интенсивно реакции поликонденсации протекают в полимерах II — IV, имеющих в структуре шарнирные гетероатомы, что значительно увеличивает подвижность полимерных цепей. Для ПАХИ-II — IV на этой стадии превращения удалось оценить эффективные энергии активации $E_{акт}^*$, которые, как видно из таблицы, существенно различаются даже между собой (от 12 до 45 ккал/моль), так же как и порядки реакций n .

У ПАХИ-IV и ПАХИ-VI было обнаружено увеличение веса при нагревании. Поскольку это явление наблюдается только в воздушной атмосфере, то естественно его связать с внедрением кислорода в структуру полимера. Для ПАХИ-IV предполагается окисление сульфидной группы. Для ПАХИ-VI, поскольку предварительная термическая обработка (безразлично в вакууме или на воздухе) исключает привес (рис. 2), предполагается

* Для других полимеров корректно оценить значения $E_{акт}$ на этой стадии не представлялось возможным ввиду очень малых весовых потерь.

внедрение кислорода только по месту «слабых» связей, которые разрушаются после термических воздействий.

Таким образом, химическая природа полимера оказывает влияние на характер протекания процессов, предшествующих деструкции. Еще более значительно это влияние при собственно деструкции ПАХИ.

По аналогии с другими классами полимеров [3, 4] мы предполагали, что наибольшей устойчивостью к температурным воздействиям будут обладать ПАХИ на основе бензидина. Тем более неожиданным оказалось, что ПАХИ-I наименее термостоек. При нагревании от 260 до 380° он теряет 32–38 вес.%. Объяснение этому экспериментальному факту можно найти в предположении, что наиболее слабым местом в полимерной цепи ПАХИ-I является связь N—C_{аром}, по которой и происходит термический разрыв макромолекулы с образованием дифенила или продуктов его разложения в качестве летучих фрагментов деструкции.

Ниже приводятся подтверждения выдвинутой точки зрения.

1. Процесс в этом температурном диапазоне протекает с одинаковыми скоростями (рис. 1) и близкими значениями энергии активации (таблица) на воздухе и в инертной атмосфере.

2. Предварительная обработка ПАХИ-I при 400° в вакууме или динамический разогрев до 380° на воздухе снимают последующий «скакок» весовых потерь в рассматриваемом интервале температур (рис. 1).

3. Содержание азота в остатке после прогрева ПАХИ-I при 400° в вакууме или до 380° на воздухе увеличилось примерно вдвое (с 7,7 до 13,5%), а относительное содержание углерода и водорода соответственно уменьшилось до 65,7 и 3,4%.

4. Наблюдаемые на этом этапе потери в весе близки к процентному содержанию дифенила в элементарном звене (~42%).

Дополнительным аргументом в пользу высказанного выше соображения могут служить также экспериментальные данные работы [5]: анализом продуктов деструкции и остатков после окислительного разложения модельного соединения, содержащего бензидиновую группировку, установлено, что при его нагревании в первую очередь разрушается та часть молекулы, которая включает бензольные ядра аминной составляющей имида.

Следует подчеркнуть, что в интервале температур, указываемом в работе (260–380°), не успевают полностью завершиться реакции рассматриваемой стадии. Экстраполируя кривую ТГ в предположении, что следующий деструктивный процесс еще не начался, но с учетом его скоростных характеристик удалось показать, что при динамическом разогреве данный этап завершился бы только к 420–440°. В реальных же условиях эксперимента последующие этапы деструкции начинаются на 50–80° раньше. Причем на воздухе разрушение вновь образавшейся полимерной структуры протекает сложно: наряду с окислением идут процессы, приводящие к карбонизации. В инертной атмосфере скорости весовых потерь значительно ниже (рис. 1), и деструктивные процессы сопровождаются структурированием (рис. 4). Кинетические параметры приведены в таблице.

Введение «шарнирного» мостика типа —O—, —S— или —SO₂— между ароматическими кольцами делает, вероятно, связь N—C_{аром} менее уязвимой. Наиболее слабым местом в полимерной цепи становится связь C—O или C—S, по которой и происходит разрушение ПАХИ-II–IV. Рассчитанные кинетические параметры термоокислительной деструкции этих полимеров в интервале 330–550 (600°) очень близки (таблица), а их значения дают основания полагать, что на этой стадии разложение идет с участием кислорода. Действие оксидного и сульфонового мостиков при деструкции ПАХИ практически одинаково. Введение сульфидной группировки приводит к появлению новой ступени разложения при 550–630°.

Интересным обстоятельством, на наш взгляд, является то, что ПАХИ-II–IV в аргоне в области температур 460–560° деструктируют по закону случая. Уменьшение веса на этом этапе происходит неравномерно, с раз-

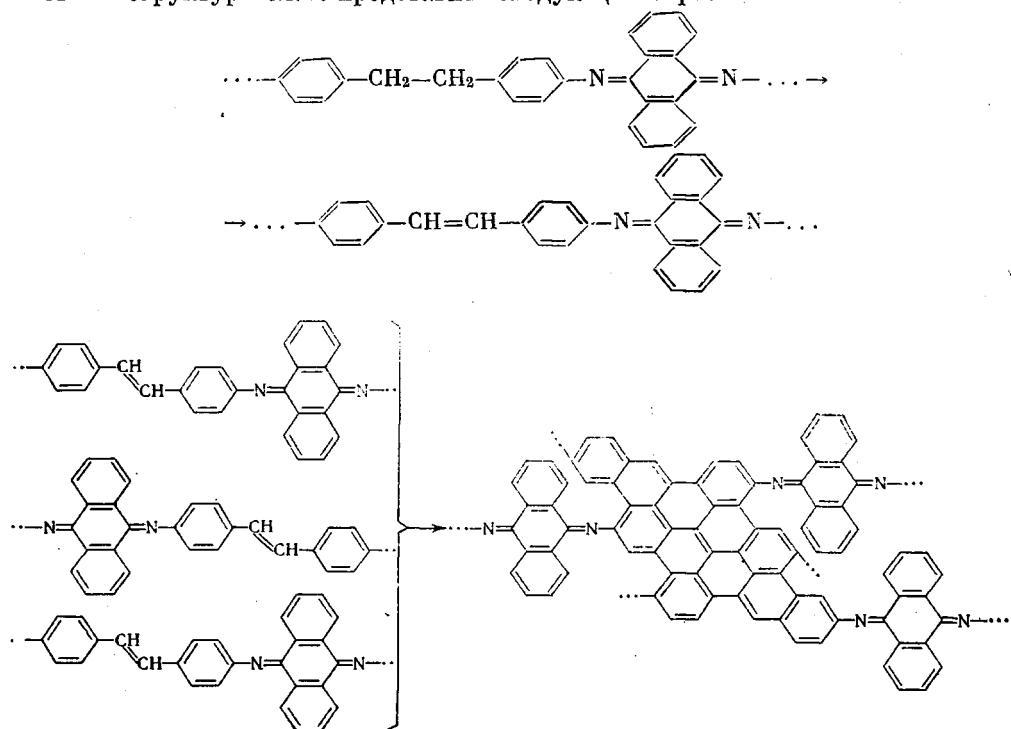
ными скоростями, что, по-видимому, связано с отрывом от полимерной цепи летучих фрагментов разной величины. Поскольку для других исследованных здесь полимеров подобного явления не было обнаружено, следует признать, что местом «случайных» разрывов также являются эфирные, сульфоновые и сульфидные группировки шарнирных мостиков, увеличивающих подвижность полимерных цепей. Другие авторы [6] также обращали внимание на то, что наличие эфирных связей, например в полифениленоксиде, приводит к деструкции, реализующейся по закону случая.

Нафталиновое кольцо наибольшее влияние оказывает на стабильность полимера в атмосфере инертного газа. Сравнение ПАХИ-VI с другими ПАХИ показывает, что при термодеструкции начало интенсивного разложения смешается в сторону высоких температур (рис. 3). Скорость весовых потерь у ПАХИ-VI также меньше, чем у других полимеров, за исключением ПАХИ-V.

Анализ кинетических параметров деструкции ПАХИ-VI на воздухе показывает, что в области 350–610°, несомненно, имеет место окисление полимера. Оно происходит с небольшой энергией активации (14,8 ккал/моль) и по сложному механизму. Наряду с окислением, значителен вклад чисто термических процессов, приводящих к карбонизации – до 15–18% (рис. 2). Отметим, что предварительная термообработка мало сказывается на скоростях разложения.

Наиболее стабильным из всех рассмотренных в данной работе полимеров оказался ПАХИ, синтезированный на основе диаминодифенилэтиана (ПАХИ-V). Отмеченные выше для этого полимера превращения в области 180–380° можно отнести к реакциям дегидрирования этанового мостика, которые приводят к образованию двойных связей*.

Вновь образовавшийся полимер со стиленовыми звеньями затем образует ароматические конденсированные блоки. Образование этих плоскостных структур можно представить следующим образом:



На воздухе процессы, приводящие к весовым потерям ПАХИ-V, идут в три этапа (рис. 3) с разными энергиями активации (таблица).

* Этот вывод подтверждается работой А. Н. Праведникова [6].

При нагревании в аргоне наблюдается, по крайней мере, два этапа. Один — характеризуется экзотермическим пиком на кривой ДТА, свидетельствующим о том, что происходит не только разрыв связей, но и образование новых структур. Другой этап отмечен эндотермической тенденцией кривой ДТА, что можно трактовать как разложение полимера. Отметим также, что в остатке после прогрева до 900° в аргоне относительное содержание азота уменьшилось вдвое. Следовательно, летучие фрагменты деструкции ПАХИ-В обогащены азотом, и азотуглеродная связь чаще других подвергается термическому разрыву.

Выводы

1. Изучена термическая и термоокислительная деструкция полиантрахинониминов (ПАХИ).
2. Показано, что собственно деструкции изученных полимеров предшествуют процессы десорбции влаги, поликонденсации концевых групп макромолекул и структурирования.
3. Рассчитаны кинетические параметры отдельных этапов разложения ПАХИ.
4. Показано, что наименьшей устойчивостью к действию высоких температур обладает ПАХИ на основе бензидина, наибольшей — на основе 4,4-диаминодифенилэтана.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, А. А. Гурев, Н. И. Мягчилова, А. А. Дулов, С. М. Межиковский, Л. А. Абрамова, Высокомолек. соед., Б14, 441, 1972.
2. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
3. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
4. Н. А. Адрюва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. Полимида — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
5. R. A. Gandiana, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci., A4, 441, 1970.
6. А. Н. Праведников, Диссертация, 1970.

INVESTIGATION OF THERMAL AND THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLY(ANTHRAQUINONE IMINES)

*S. M. Mezhikovskii, A. A. Gurov, N. I. Myagchilova,
B. I. Liogon'kii, A. A. Berlin*

Summary

A study has been made of thermal-oxidative (in air) and thermal (in argon) degradation of poly(anthraquinone imines) (PAI). Individual steps of the degradation process have been singled out and for some of them the activation energies and reaction orders have been determined. Among the polymers studied, PAI based on diamino-diphenylethane shows the highest thermal stability and PAI based on benzidine—the lowest.