

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 12

УДК 541.64 : 542.943

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛЕНИЮ

*В. Е. Беляков, И. В. Белякова, М. В. Козлова,
П. А. Окунев, О. Г. Тараканов*

Исследование кинетики термоокислительной деструкции ряда полигетероариленов, включающего в себя полициромеллитимиды, полибензимидаэзолы, полибензимидазолипирролоны, полибензоксазолы и полиоксадиазолы, показало, что в области относительно низких температур (до 350°) наибольшей устойчивостью к термоокислению обладают полиоксадиазолы, в то время как при более высоких температурах (410° и выше) — полициромеллитимиды и полибензоксазолы. При этом обнаружено, что при термоокислении полигетероариленов протекают радикальные цепные процессы с вырожденными разветвлениями.

Анализ полученных данных позволил установить, что введение электроноакцепторных групп между ядрами дифениловых мономеров повышает устойчивость полигетероариленов к окислению. Намечены пути дальнейшего повышения термоокислительной устойчивости полигетероариленов.

В работах [1, 2] было показано, что устойчивость ароматических полiamидов к термоокислительным воздействиям определяется не столько скоростью первичных актов распада, сколько интенсивностью протекания вторичных процессов. По-видимому, это справедливо не только для ароматических полiamидов, но и для полигетероариленов. Если это так, то данные по термической устойчивости полигетероариленов в вакууме, представленные в [3], могут не отразить эксплуатационных свойств этих классов полимеров при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха. Учитывая это, мы сочли необходимым изучить кинетику термоокислительной деструкции полигетероариленов и оценить характер термоокислительных процессов в них.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и их обозначения приведены в табл. 1. Методы получения и характеристики всех полимеров, кроме полибензимидазолов, даны в [3]. Полибензимидазолы, использованные в данной работе, синтезировали двустадийным методом. На первой стадии получали линейные высокомолекулярные полiamиноамиды, которые в результате термической циклодегидратации (280–380°) превращали в полибензимидазолы.

Методы исследования кинетики термоокислительной деструкции описаны в [4].

Результаты и их обсуждение

Ранее [3] было показано, что при термическом разложении полигетероариленов наряду с гидролитическим расщеплением амидных связей и гетероциклов протекают радикальные процессы распада макромолекул. В большинстве из исследованных полимеров при температурах до 400° относительный вклад этих процессов невелик, однако в атмосфере кислорода их роль может оказаться решающей, так как образующиеся свободные радикалы приобретают возможность инициировать реакции цепного окисления.

Таблица 1

Объекты исследования

Поли- мер, №	Формула полимера	R	Обозначение
1			ПА - Б
2			ПА - С
3			ПА - О
4			ППИ - Б
5			ППИ - С
6			ППИ - О
7			ПБИА - Б
8			ПБИА - С
9			ПБИА - О
10			ПБИАП - Б
11			ПБИАП - С
12			ПБИАП - О
13			ПБОА - Б
14			ПБОА - С
15			ПБОА - О
16			ПОДА - Б
17			ПОДА - С
18			ПОДА - О

В этом случае кинетика процесса должна описываться зависимостью, имеющей S-образный характер (рис. 1). Характерно, что период индукции τ при повышении температуры и увеличении давления кислорода в системе снижается. При 440° и давлении 760 тор в некоторых полимерах он становится соизмеримым с временем установления температуры образца и определить его невозможно. По-видимому, это обстоятельство и явилось одной из причин появления существующего в литературе мнения об отсутствии индукционного периода при окислении полигетероариленов.

Конечно, наличие индукционного периода в процессе термоокислительной деструкции полигетероариленов само по себе еще не доказывает протекания в данных системах цепных процессов окисления. Самоускорение может наблюдаться как при цепном процессе, так и при тепловом воспламенении [5]. Кроме того, нельзя не учитывать возможности катализа процесса парамагнитными продуктами, образующимися в результате развития полисопряженной системы (ПСС) при деструкции [6].

Нам удалось установить, что в условиях опыта в полигетероариленах из-за экзотермичности процесса окисления саморазогрев системы хотя и имеет место, но он слишком мал, чтобы объяснить наблюдавшееся автоускорение.

Влиянием парамагнитных продуктов также нельзя объяснить наблюдавшегося эффекта. Действительно, из рис. 2 видно, что процесс термоокисли-

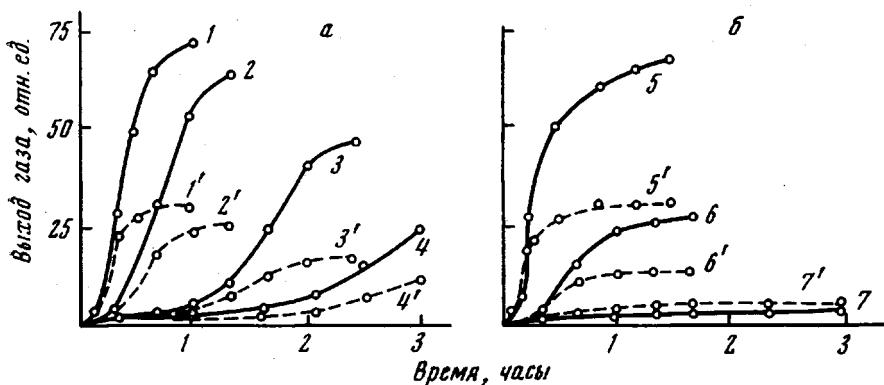


Рис. 1. Кинетические кривые образования CO_2 (1–7) и CO (1'–7') (а, б) в результате термоокислительной деструкции ПБИА – С при различных температурах и давлениях

Температура: 1,1' – 440; 2,2' – 420; 3,3' – 400 и 4,4' – 390°; давление O_2 :
5,5' – 760; 6,6' – 300; 7,7' – 100 тор

тельной деструкции предварительно окисленного полимера, содержащего в значительной концентрации парамагнитные центры (ПМЦ), развивается с таким же периодом индукции и с такой же скоростью, как и в исходном полимере. Следовательно, развитие ПСС в процессе окисления полигетероариленов и связанное с ним накопление ПМЦ не влияют на кинетику термоокислительной деструкции этих полимеров.

Из изложенного выше следует, что основные процессы, протекающие при термоокислении полигетероариленов, развиваются по разветвленному радикальному цепному механизму. Наблюдаемые в некоторых полигетероариленах холдинопламенные вспышки и большие (по несколько часов) периоды индукции свидетельствуют о вырожденном характере разветвлений [5]. Механизм этого процесса, по-видимому, аналогичен механизму окисления бензола при высоких температурах. Возможно, что процесс идет через стадию образования и распада эндоперекисей.

Вообще, нам представляется совершенно необоснованным проскальзываемое в печати отрицание развития термоокислительных процессов в тех или иных системах по радикальному цепному механизму. Исходя из положений классической работы [5], можно с уверенностью утверждать, что во всех органических системах, в том числе гетероциклических, гетероциклоарomaticеских и ароматических, полимерных и мономерных, могут протекать цепные процессы окисления. Все сводится лишь к возможности их экспериментального обнаружения, а это в свою очередь определяется условиями, при которых скорость процессов начинает преобладать над скоростью конкурирующих реакций.

Анализ продуктов деструкции показал, что при термоокислительной деструкции полигетероариленов в основном образуются вода и окислы угле-

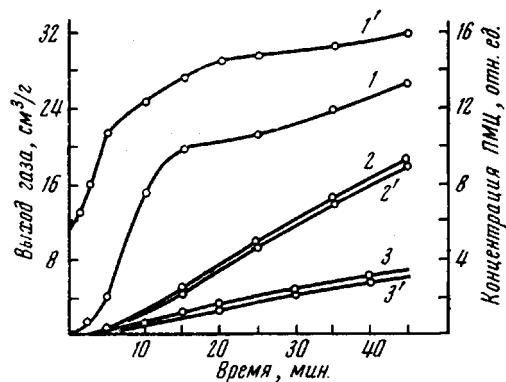


Рис. 2. Кинетические кривые накопления ПМЦ (1), CO_2 (2) и CO (3) при термоокислении исходного ПБИА (1–3) при 400° ($p_0=760$ тор) (1–3) и окисленного при 400° в течение 45 мин. (1'–3')

Таблица 2

Результаты исследования продуктов термоокислительной деструкции полигетероариленов (440° , 30 мин.)

Полимер	Выход окислов углерода				Потеря веса			Поглощение кислорода	
	CO	CO ₂ ,	α	K_1	ΔW_F	ΔW	K_2	см ³ /г	%
	см ³ /г	см ³ /г							
ПА -- С	230	645	614	62,5	155,4	86,0	43,0	840	120,2
ПА -- С	360	370	616	6,5	117,7	81,0	4,6	775	110,7
ПА -- О	190	570	560	8,5	135,7	89,0	3,0	825	117,8
ППИ -- Б	26	20	19	4,4	7,1	5,4	2,7	215	31,5
ППИ -- С	18	6	11	2,0	3,4	12,4	3,5	39	5,8
ППИ -- О	102	343	190	45,5	80,1	13,2	5,1	202	28,5
ПБИА -- Б	330	720	721	--	182,7	--	--	780	111,4
ПБИА -- С	370	625	826	124,3	168,5	70,0	14,0	680	97,1
ПБИА -- О	225	770	720	248,7	179,4	71,5	17,9	780	111,4
ПБИАП -- Б	190	715	727	17,1	164,2	54,0	8,2	760	108,5
ПБИАП -- С	265	610	828	8,2	152,9	61,5	4,3	550	78,6
ПБИАП -- О	205	540	625	10,3	131,6	33,5	8,6	520	74,3
ПБОА -- Б	110	210	221	41,0	55,0	12,5	6,6	140	19,9
ПБОА -- С	120	170	242	27,9	48,4	8,0	3,2	135	19,3
ПБОА -- О	220	330	400	91,6	92,3	77,5	59,5	280	39,9
ПОДА -- Б	50	160	135	5,5	37,8	20	2,2	85	12,1
ПОДА -- С	290	460	717	5,9	126,6	86	3,2	670	95,7
ПОДА -- О	315	630	801	7,6	163,1	73	2,8	680	97,1

П р и м е ч а н и е. α — степень превращения, рассчитанная по выходу окислов углерода на элементарное звено полимера, %; K_1 — отношение выхода газообразных продуктов деструкции в атмосфере кислорода к выходу их в вакууме; K_2 — то же по потере веса; ΔW_F — потеря веса в виде CO и CO₂; ΔW — полная потеря веса, %.

рода. Это и понятно, так как из элементов, составляющих макромолекулы, водород и углерод наиболее подвержены окислению. Элементарный расчет показывает, что основным источником H₂O, CO₂ и CO являются ароматические кольца (табл. 2, $\alpha \gg 100\%$).

В случае полимеров с SO₂-мостиком в цепи, продуктом деструкции является еще и SO₂. Характерно, что образование SO₂ тоже является результатом радикально-цепного процесса, кинетика которого описывается S-образной кривой. Азотсодержащих продуктов практически не обнаружено, что находится в соответствии с инертностью азота к окислению.

На рис. 3 представлены данные по кинетике термоокислительной деструкции полигетероариленов различного строения. Видно, что для большинства кинетических кривых характерно наличие индукционного периода, величина которого зависит от химического строения полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что пирроны практически при всех температурах разлагаются с высокими скоростями и без индукционного периода. В работе [3] было показано, что неожиданно высокие скорости их термического разложения обусловлены низкой степенью циклизации. То же самое можно сказать и по поводу их термоокислительной деструкции.

Однако поскольку полиамиды разлагаются с индукционным периодом, то особенность кинетических кривых термоокислительной деструкции пирронов необходимо связывать не с наличием амидных связей, а с наличием заместителей в ароматических кольцах в орто-положении к амидной связи (группы NH₂ и COOH).

Обращает на себя внимание еще одно обстоятельство: относительно высокие скорости процесса в индукционном периоде (рис. 3, $a' - e'$). Однако его не следует рассматривать как противоречащее цепному характеру окисления полигетероариленов, так как в этих полимерах в рассматрива-

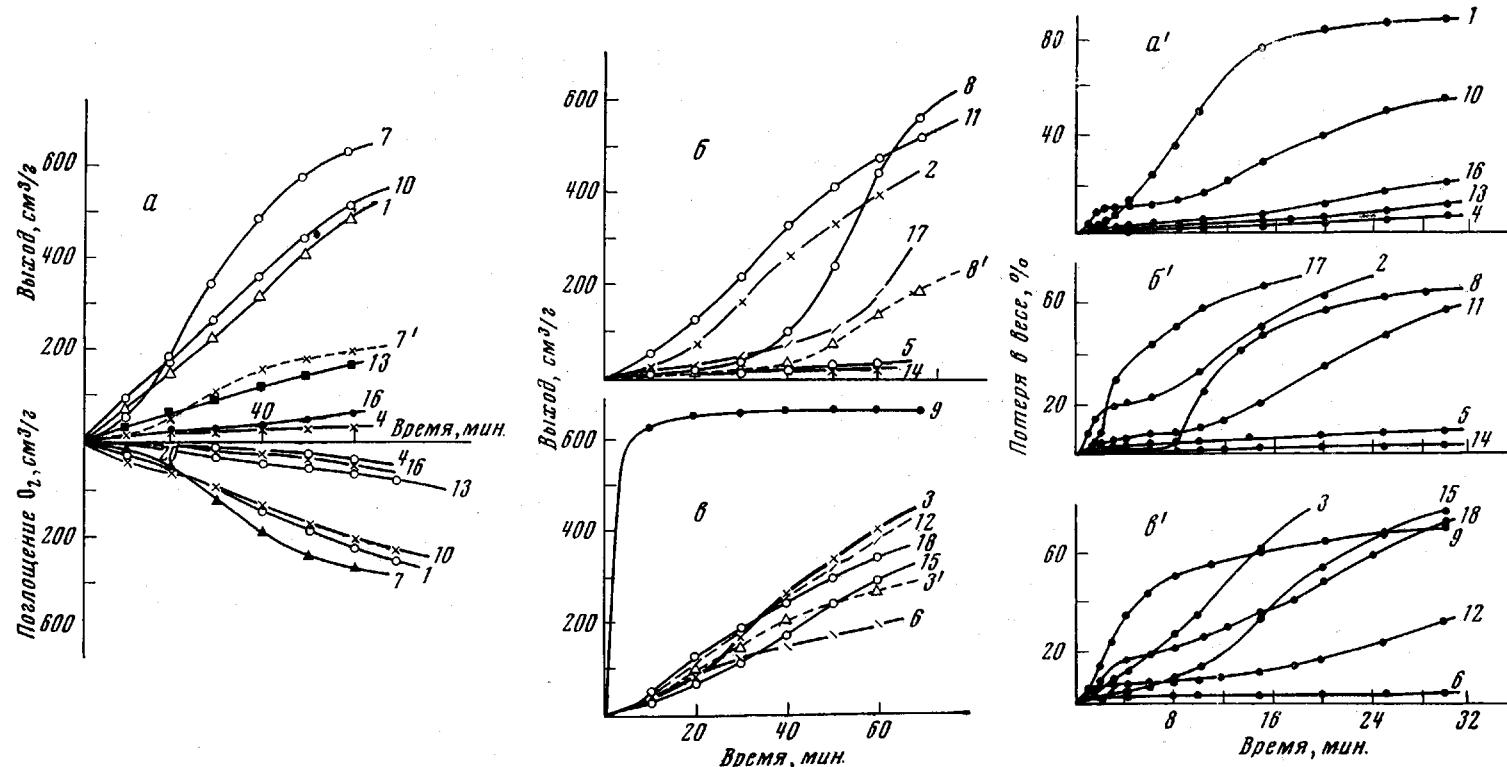


Рис. 3. Кинетические кривые образования CO_2 (сплошные линии) и CO (пунктир) ($a - c$), а также потери веса ($a' - c'$) в результате термоокислительной деструкции полигетероариленов сdifевильным (a, a'), серо- (b, b') и кислородсодержащими (c, c') заместителями при 400° и $P_{\text{O}_2} = 760 \text{ мм}$ (цифры у кривых соответствуют номеру полимера в табл. 1).

Таблица 3

Результаты исследования термоокислительной деструкции полигетероариленов в широком интервале температур

Полимер	350°, 60 мин.			410°, 30 мин.			Энергия активации **, ккал/моль	
	CO	CO ₂	потеря веса, *	CO	CO ₂	потеря веса, %		
	см ³ /г	%	см ³ /г			1	2	
ПА — Б	18,4	42,7	2,4	61	100	19,7	39	39
ПА — С	13,6	20,3	4,0	74	97	29,0	14	51
ПА — О	28,2	89,6	6,0	110	179	29,0	26	26
ППИ — Б	10,1	15,4	2,4	20	15	3,3	13	39
ППИ — С	5,6	4,9	1,2	16	8	3,0	23	60
ППИ — О	9,1	19,6	3,8	36	96	6,0	32	32
ПБИА — Б	13,3	44,8	2,3	115	385	—	52	30
ПБИА — С	12,5	40,0	2,0	20	40	3,0	75	36
ПБИА — О	21,3	81,2	2,5	250	550	49,0	54	54
ПВИАП — Б	22,1	82,6	5,3	69	177	11,6	19	100
ПВИАП — С	20,3	60,2	1,5	135	358	11,0	40	40
ПВИАП — О	20,5	65,1	2,0	42	160	12,0	21	45
ПБОА — Б	15,5	27,3	0,3	30	75	4,3	30	30
ПБОА — С	12,5	17,5	1,0	17	35	2,0	27	29
ПБОА — О	7,2	9,8	2,0	38	86	9,5	33	48
ПОДА — Б	6,1	7,0	1,7	12	28	2,7	34	34
ПОДА — С	5,9	5,6	—	12	44	—	27	65
ПОДА — О	3,5	8,4	2,0	—	—	18,0	49	49

* За 30 мин. прогрева. ** 1 — в низкотемпературной области; 2 — в высокотемпературной области (рассчитаны из максимальных скоростей образования окислов углерода).

мой области температур интенсивно протекают процессы чисто термического распада, которые далеко не всегда развиваются по радикальному механизму (гидролиз амидных связей, имидного цикла и т. д.). Более того, даже радикальный процесс распада в них необязательно сопровождается актом продолжения и разветвления цепи. Поэтому в полигетероариленах кинетические кривые отражают суммарный эффект параллельно протекающих процессов цепного и нецепного характера. Особенно наглядно это проявляется в причудливости кинетической кривой потери веса в поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамиде (рис. 3, б', кривая 2).

Сравнение скоростей термоокислительной деструкции (табл. 3) исследованного ряда полимеров позволяет считать, что в области относительно низких температур (350°) наиболее устойчивы к термоокислительным воздействиям полиоксадиазолы, в то время как в области более высоких температур (400°) — полиимиды и полибензоксазолы. Отсюда видно, что отдавать предпочтение тому или иному классу полигетероариленов при выборе полимера для высокотемпературной эксплуатации следует с учетом условий, при которых предполагается эксплуатация полимерных изделий. Так, если изделие предназначено для длительной эксплуатации в атмосфере воздуха или кислорода при температуре, не превышающей 300–350°, по-видимому, рациональнее формовать его из полиоксадиазолов; в то же время, если при эксплуатации изделия возможны форсированные режимы или аварийные ситуации, при которых хотя бы кратковременно возможно повышение температуры до 400–450°, то в этом случае лучше всего использовать полипиромеллитимиды или полибензоксазолы.

Характерно, что во всех полигетероариленах наличие SO₂-мостика приводит к повышению устойчивости полимеров к термоокислительным воздействиям, что можно объяснить либо ингибирующим влиянием фрагментов, содержащих SO₂-группы, либо их меньшей склонностью к окислению. Поскольку распад по связи C—S в этих условиях протекает по радикальному цепному механизму, то возможность ингибирования следует исключить.

Следовательно, имеет место внутримолекулярное влияние SO₂-группы на склонность полимеров к окислению.

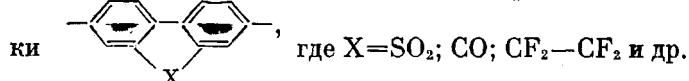
Попробуем разобраться в природе этого эффекта. В работе [3] было показано, что введение SO₂-группы в макромолекулы полигетероариленов приводит к увеличению скорости их термического разложения. Следовательно, скорость элементарных актов распада, а значит, скорость зарождения цепей при этом увеличивается. Можно предполагать, что скорость обрыва цепей, аналогично тому, как это наблюдается в углеводородах [7], должна мало зависеть от химического строения. Следовательно, уменьшение скорости окисления полигетероариленов при введении SO₂-группы может быть обусловлено только резким уменьшением скорости процесса продолжения цепи.

В свою очередь скорость продолжения цепи должна прежде всего определяться устойчивостью радикалов, ведущих цепь, к окислению. В полигетероариленах в процессе элементарных актов распада образуются радикалы с неспаренным электроном у атомов углерода и азота. Последние менее склонны к окислению. Поэтому некоторое обогащение макромолекул азотом приводит к увеличению радикалов двухвалентного азота и в силу этого к некоторому повышению устойчивости полимеров к термоокислению. Введение же электроноакцепторных групп, таких, как SO₂, CO и другие, между ядрами дифениловых мономеров должно приводить к «стягиванию» электронного облака неспаренного электрона внутрь фрагмента и вследствие этого к повышению устойчивости радикала (любой природы) к окислению, что, согласно приведенным выше рассуждениям, приводит к повышению устойчивости полимеров к термоокислительным воздействиям.

Таким образом, для повышения устойчивости полигетероариленов к окислению необходимо создавать полимеры на основе дифениловых мономеров с электроноакцепторными группами между ядрами. Проигрыши, связанный с некоторым увеличением скорости первичных актов распада, полностью окупается уменьшением скорости продолжения цепи.

Однако возможности такого метода ограничены. Во-первых, скорость зарождения цепей, хотя и слабо, но все-таки влияет на скорость окисления; во-вторых, при повышении температуры, вследствие того, что энергия активации процесса зарождения цепей больше энергии активации продолжения цепи, скорость окисления все больше будет определяться скоростью первичных актов распада. Это означает, что при введении между ядрами дифениловых мономеров любых групп вообще и электроноакцепторных в частности, скорость окисления таких полимеров при высоких температурах может оказаться большей, чем скорость окисления полимеров без мостиковых групп. Это и наблюдается на опыте. Поэтому нужно искать другие пути повышения устойчивости полигетероариленов к окислению. Для этого необходимо так изменять химическое строение полимера, чтобы одновременно оказывать влияние как на скорость зарождения, так и на скорость продолжения цепи. Здесь необходимо иметь в виду по крайней мере два направления:

1) полигетероарилены являются полимерами с системой сопряжения. Следовательно, электронные взаимодействия в них распространяются более чем на одно мономерное звено. Если создавать сополимеры с чередующимися фрагментами с SO₂-группами и без мостиковых групп, то можно, не изменяя скорости продолжения цепи, в несколько раз снизить скорость первичных актов распада, что особенно благоприятно скажется на поведении полимеров при высоких температурах; 2) замыкание электроноакцепторных групп в цикле, т. е. создание ди-, три- и тетрафункциональных мономеров (и полимеров на их основе), содержащих в своем составе группиров-



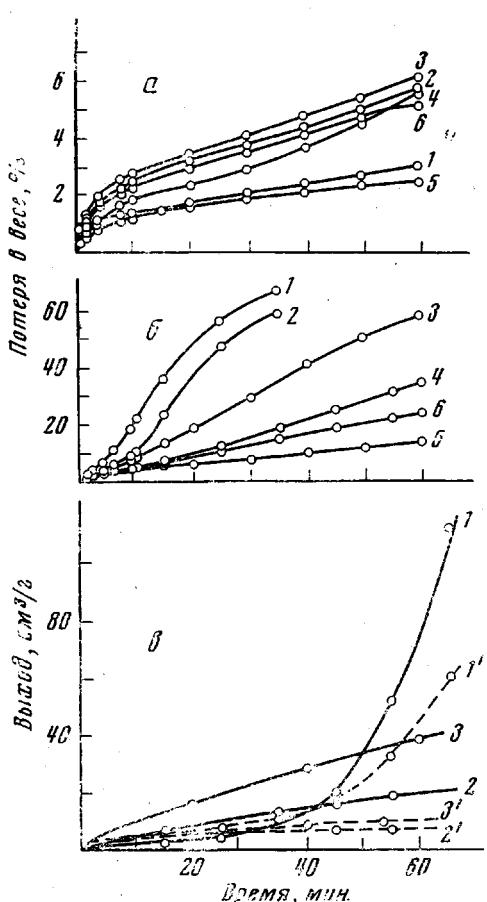


Рис. 4. Кинетические кривые термоокислительной деструкции сополи-*n*-фенилен-4,4'-дифенилсульфонтерефталамида (а, б) и поли-2,7-дифениленсульфонтерефталамида (в) при 370 (а) и 410° (б, в); а, б — содержание *n*-фенилендиамина 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4), 90 (5) и 100 (6); в — поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамид (1, 1'); поли-2,7-дифенилсульфоизофталамид (2, 2'); поли-*n*-фенилентерефталамид (3, 3'); 1—3 — CO_2 ; 1'—3' — CO

Надежным подтверждением третьего вывода являются результаты работ Хирша [8].

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., А12, 610, 1970.
2. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерин, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., А12, 2270, 1970.
3. В. К. Беляков, И. В. Белякова, С. С. Медведев, А. Ф. Ерин, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А13, 1739, 1971.
4. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, И. В. Белякова, М. В. Козлова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А15, 1483, 1973.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
6. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 599, 1968.
7. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 146.
8. S. S. Hirsch, J. Polymer Sci., 7, A-1, 15, 1969.

В этом случае полимеры должны сочетать в себе достоинства полимеров без мостиковых групп (отсутствие свободы вращения вокруг связи мостиковая группа — бензольное кольцо) и достоинства полимеров с электноакцепторными мостиковыми группами в цепи.

Поскольку при термоокислении как полиамидов, так и полигетероариленов выделяется большое количество воды, образующейся за счет участия в окислении атомов водорода бензольных колец и других водородсодержащих фрагментов, то создание «безводородных полимеров» [8], безусловно, следует считать перспективным методом повышения устойчивости полимеров к окислению.

Для проверки первого вывода был синтезирован ряд сополимеров на основе хлорагидрида терефталевой кислоты *n*-фенилендиамина и 4,4'-диаминодифенилсульфона. Соотношение диаминов изменяли от 0 до 100%. Результаты исследования термоокислительной деструкции этих сополимеров (рис. 4) полностью подтвердили сделанное выше предположение. Характерно, что, как и предполагалось, особенно благоприятное влияние такого «легирования» наблюдается при высоких температурах.

Для проверки второго вывода был синтезирован полиамид на основе 2,7-дифениленсульфона. Как видно из рис. 4, и здесь предположение о повышенной устойчивости такого рода полимеров к окислению полностью подтвердилось.