

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 10

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*B. B. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Д. М. Могнанов,
B. A. Хомутов, А. А. Изынцев, И. А. Серенкова*

Исследована термическая и термоокислительная деструкция полибензимидазопирролона, поли-(нафтоилен-бис-бензимидазола), полибензимидазолбензоиленбензимидазолов и полибензимидазолонафтоиленбензимидазолов. Установлено влияние строения и способа получения исследованных полимеров на их термостойкость. Определены некоторые кинетические параметры процесса термической и термоокислительной деструкции. Показана наибольшая термическая устойчивость поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) и полибензимидазолонафтоиленбензимидазолов в исследованном ряду полимеров. Результаты пиролиза модельных соединений качественно аналогичны результатам пиролиза полимеров.

В большинстве работ в качестве основной характеристики термостойкости полимеров обычно используются результаты ТГА. Однако данные, полученные в различных условиях испытания, затрудняют сравнительную оценку термостойкости полимеров и практически не содержат достаточной информации о процессах деструкции.

Цель данной работы — попытка произвести сравнительную оценку термостойкости различных гетероциклических полимеров с использованием данных ТГА, полученных при одинаковых условиях испытания, а также попытка изучения механизма химических превращений этих полимеров путем исследования кинетики процесса деструкции и анализа выделяющихся газов. В качестве основных объектов исследования были выбраны полибензимидазопирролон (пиррон) [1—3], поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол) [4—5], а также полимеры, содержащие в макромолекулярной цепи наряду с ароиленбензимидазольной структурой бензимидазольные фрагменты [6—7], в том числе впервые синтезированные нами полимеры на основе 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и различных ароматических тетрааминов [7] (таблица).

Экспериментальная часть

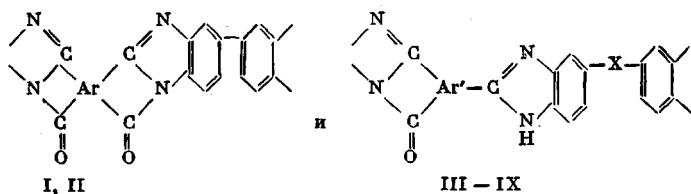
Полимеры и модельные соединения получали по методикам [1—7]; их характеристики приведены в таблице. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10, с использованием таблеток KBr. Динамический термогравиметрический и дифференциальный термический анализ на воздухе выполнены на дериватографе; навески исследуемых полимеров 100 мг, размер частиц полимеров 200 меш; вещество сравнения — окись алюминия.

Динамический термогравиметрический анализ в атмосфере гелия выполнен на электронных термовесах типа Б-60 фирмы «ДАМ» (Франция); навески исследуемых полимеров 20 мг, размер частиц 200 меш.

Изотермический термогравиметрический анализ на воздухе выполнен на приборе типа весов Мак-Бена при нагревании в течение 10 час. Навески полимеров 50 мг.

Пиролиз полимеров и модельных соединений проводили в атмосфере аргона в замкнутой пиролитической ячейке. Продукты пиролиза исследовали методом газовой хроматографии [8]. Навески вещества 15 мг, время прогревания при каждой температуре составляло 8 мин.

Исследуемые полимеры



Обозначение полимеров	Значения радикалов			Способ получения *	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 при 25°	Растворимость
	Ar	Ar'	X			
I		—	—	A	—	Нерастворим
II		—	—	B	0,82	Конц. H_2SO_4
III	—		Отсутствует	B	0,20 **	Частично в конц. H_2SO_4
IV	—		»	B	0,70	Конц. H_2SO_4
V	—	То же	—O—	B	0,50	Конц. H_2SO_4 ; HCOOH , частично в ДМАА**
VI	—	То же	То же	B	0,41	То же
VII	—		То же	B	0,30 **	Частично в конц. H_2SO_4
VIII	—		—CH ₂ —	B	0,40	Конц. H_2SO_4 ; HCOOH , частично в ДМАА
IX	—	То же	—SO ₂ —	B	0,42	Конц. H_2SO_4

* А — взаимодействие диангидрида и тетраамина в ДМАА, с последующей твердофазной циклизацией; Б — поликонденсация в растворе в полифосфорной кислоте (ПФК); В — поликонденсация в расплаве.

** Приведена вязкость растворимой части.

Результаты и их обсуждение

Как видно из результатов динамического ТГА полимеров I—IV (рис. 1, а), наибольшую термостойкость имеет полимер II, а наименьшую — I. Полимер IV лишь незначительно уступает по термостойкости полимеру II, однако общие потери веса при 900° у него меньше, чем у II. Это может быть объяснено структурированием полимера IV, происходящим при 450° , за счет образования спшивок при выделении водорода из NH-групп имидазольных циклов [9, 10].

Сравнительно низкая термостойкость пиррона I, по-видимому, обусловлена недостаточно высокой степенью циклизации, что объясняется большими трудностями образования конденсированных систем, содержащих пятичленные имидные циклы, в сравнении с шестичленными.

Кроме того, условия синтеза полимеров II и IV в ПФК более благоприятны для образования совершенной структуры по сравнению с двухстадийной поликонденсацией: при проведении циклизации в твердой фазе образуется большое количество дефектных участков. Так, согласно данным [11], степень циклизации пирронов, при переходе от аминоимидной структуры к бензоиленбензимидазольной, составляет ~66%.

Значения эффективной энергии активации термоокислительной деструкции полимеров I–IV, рассчитанные по методу Фримэна и Кэрролла

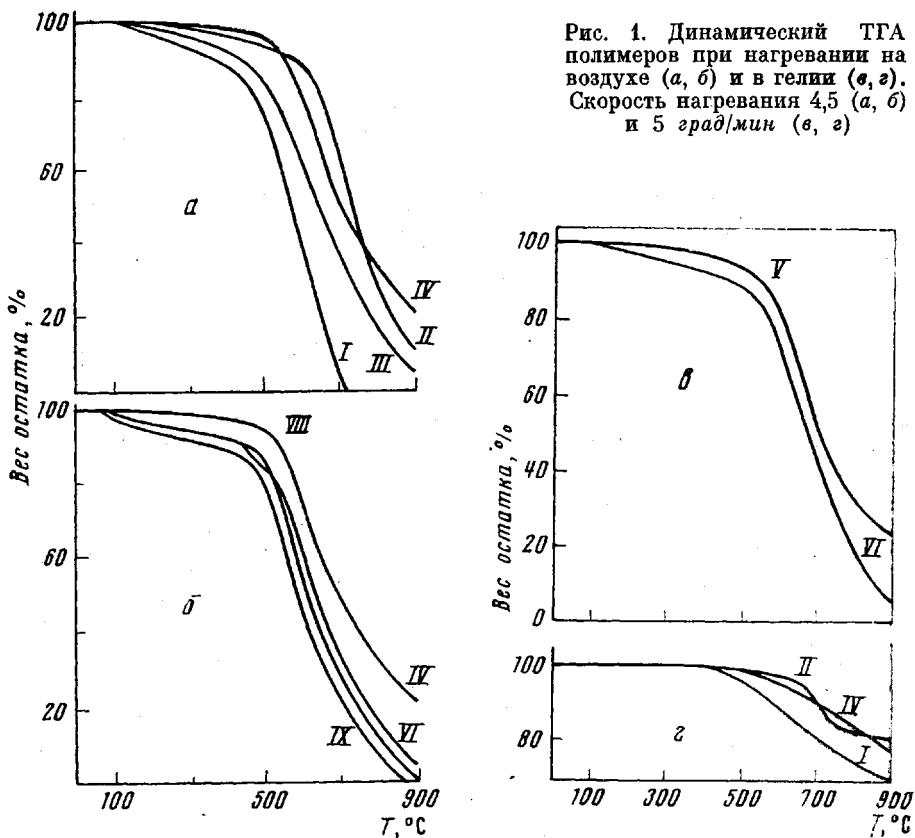


Рис. 1. Динамический ТГА полимеров при нагревании на воздухе (a, б) и в гелии (в, г). Скорость нагревания 4,5 (а, б) и 5 град/мин (в, г)

[12, 13], для интервалов степеней превращения в 10–90% составляют 19,6; 37,1; 20,9 и 33,5 ккал/моль соответственно.

Энергия активации деструкции полимера IV на воздухе, определенная по методу [14] из данных динамического ТГА при различных скоростях нагревания (4,5; 9 и 18 град/мин), равна 33,2 ккал/моль, что хорошо согласуется с результатами, полученными по методу Фримэна и Кэрролла.

Для дополнительной оценки термической устойчивости полимера IV был выполнен изотермический ТГА на воздухе. Он показал, что при 335, 375 и 395° при нагревании в течение 10 час. полимер IV теряет в весе 5, 15 и 35% соответственно.

Значение энергии активации термоокислительной деструкции, рассчитанное по уравнению Аррениуса, с использованием метода максимальных скоростей процесса разложения, составляет 28,8 ккал/моль, что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными для полимера IV двумя вышеуказанными способами.

Наличие в полимерной цепи мостиковых групп ($-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$) приводит к заметному понижению термостойкости. Так, из результатов ТГА полимеров IV, V, VIII (вторая кривая снизу) и IX (рис. 1) видно,

что полимер IV, не содержащий мостиковых групп, обладает наиболее высокой термостойкостью, а термостойкость остальных изменяется в следующем порядке: $-O->-SO_2->-CH_2-$.

Определенные по методу Фримэна и Кэрролла значения энергий активации термоокислительной деструкции для полимеров V, IX и VIII составляют 26,6; 24,8 и 21,2 ккал/моль соответственно.

Таким образом, все исследованные полибензимидазолонафтоиленбензимидазолы превосходят по термостойкости пиррон I и полибензимидазолобензоиленбензимидазол III.

Способ получения оказывает существенное влияние на термостойкость полимеров (рис. 1, *в*). Более низкая термостойкость полученного в ПФК, по-видимому, объясняется присутствием в нем следов ПФК, о чем свидетельствует наличие 1–2% неорганического остатка при определении элементного состава полимера. Подобное явление наблюдали также в [1].

Интересно отметить, что полимер IV, не содержащий мостиковых групп между ароматическими ядрами и полученный в ПФК, обладает более высокой термостойкостью по сравнению с аналогичным полимером, синтезированным в расплаве, что объясняется лучшими условиями для циклизации этого полимера в растворе в ПФК.

По данным ДТА полимеров I, II и IV, в области 300–350° наблюдаются экзотермические эффекты, в наибольшей степени проявляющиеся у полимера I, что можно объяснить углублением циклизации в этом интервале температур, разрушением дефектных участков макромолекул или, наиболее вероятно, одновременным протеканием обоих процессов.

При нагревании до 900° полимер IV образует карбонизированный азотсодержащий остаток.

Из результатов ТГА полимеров I, II и IV в атмосфере гелия (рис. 1, *г*) видно, что их термостойкость в инертной атмосфере значительно выше, чем на воздухе.

Эффективные энергии активации термической деструкции полимеров II и IV в гелии составляют 51,4 и 44,4 ккал/моль соответственно.

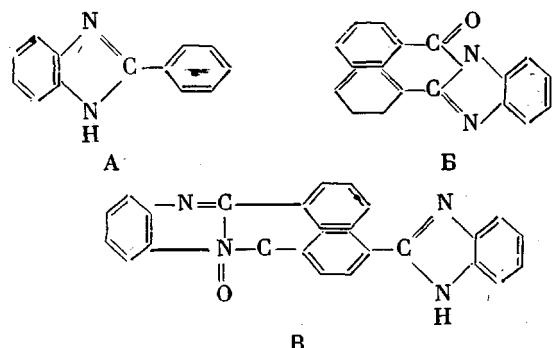
Анализ результатов пиролиза полимеров II и IV в атмосфере аргона показал, что отщепление воды у обоих полимеров начинается в области 300°, что, вероятно, связано с продолжением процесса полициклизации. При более высоких температурах не исключена возможность образования воды в результате глубокого распада гетероциклов. Однако по сравнению с пирронами [8, 15] CO₂ выделяется лишь при 400°, по-видимому, в результате гидролиза лактамных связей и аминоимидных (дефектных) структур с образованием карбоксильных групп и последующим их декарбоксилированием. При 450° и выше у обоих полимеров наблюдается выделение водорода, но у IV его количество в 3 раза больше, чем у II, что, как уже отмечалось нами выше, связано с наличием у IV подвижного атома водорода в бензимидазольном цикле. Кроме того, в полимере IV нафталиновые кольца по сравнению с полимером II, по-видимому, обладают большей способностью к реакциям конденсации с выделением водорода.

Распад лестничного фрагмента у полимеров, содержащих нафтоиленбензимидазольные циклы, начинается, по-видимому, при 550° и сопровождается не только выделением окиси углерода, но и образованием цианистых соединений, как это происходит в случае бензоиленбензимидазолов [16, 17]. Однако у бензоиленбензимидазольных полимеров распад лестничных структур наблюдается уже около 500° [15–17], что свидетельствует о меньшей термической устойчивости лестничных систем, содержащих только пятичленные гетероциклы.

Исследование других, газообразных продуктов термического распада этих полимеров показало, что при 500° и выше в небольших количествах выделяются также метан, этилен и этан, что, очевидно, свидетельствует о распаде углеводородных ядер. Изотермический пиролиз в вакууме дает

спектр продуктов, качественно аналогичный результатам, полученным в инертной атмосфере.

На рис. 2 приведены результаты пиролиза соединений А – В, моделирующих отдельные фрагменты цепей исследованных полимеров:



Выделение окиси углерода (рис. 2, б, кривая 6) у 1,2-нафтоиленбензимидазола Б начинается около 600° , что подтверждает полученные для полимеров данные о большой термической устойчивости лестничных фраг-

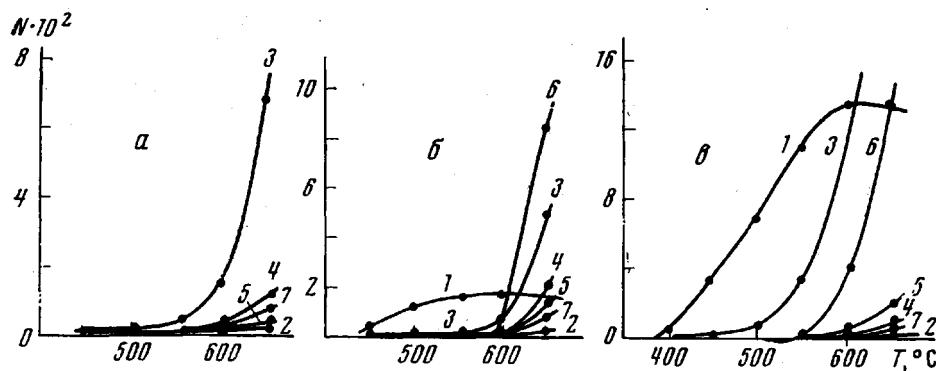


Рис. 2. Летучие продукты, выделившиеся из 2-фенилбензимидазола (а), 1,2-нафтоиленбензимидазола (б) и соединения В, моделирующего звено полимера IV (в):
1 — вода, 2 — CO₂, 3 — H₂, 4 — этилен, 5 — метан, 6 — CO, 7 — этан, N — число молей летучих продуктов на моль исходного соединения

ментов, содержащих систему пяти- и шестичленных гетероциклов. Как было показано ранее [15], термический распад 1,2-бензоиленбензимидазола начинается при 500° .

Результаты пиролиза модельного соединения В качественно не отличаются от результатов пиролиза полимера IV. Имеются некоторые различия лишь в количестве летучих продуктов пиролиза. Таким образом, результаты исследования пиролиза модельных соединений находятся в соответствии с данными, полученными для полимеров.

Исходя из полученных нами результатов, можно заключить, что исследованные полибензимидазолонафтоиленбензимидазол и поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол) по сравнению с полибензимидазопирролонами и полибензимидазолбензоиленбензимидазолами обладают более выгодным химическим строением с точки зрения термической, термоокислительной и гидролитической устойчивости.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
2. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 172, 1347, 1967.
3. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Б. В. Волков, Высокомолек. соед., A12, 677, 1970.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
5. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., B4, 211, 1966.
6. В. M. Culbertson, R. Murphy, J. Polymer Sci., B6, 241, 1968.
7. В. В. Коршак, А. А. Изынеев, Ю. Е. Дорошенко, Д. М. Могионов, Докл. АН СССР, 198, 841, 1971.
8. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Р. Д. Федорова, Докл. АН СССР, 200, 176, 1971.
9. J. K. Gillham, Science, 139, 494, 1963.
10. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изынеев, Т. М. Фрунзе, Высокомолек. соед., 8, 777, 1966.
11. Р. Д. Кацарава, Диссертация, 1971.
12. E. S. Freeman, B. J. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
13. D. A. Anderson, E. S. Freeman, J. Polymer Sci., 54, 253, 1961.
14. H. C. Anderson, J. Polymer Sci., B2, 115, 1964.
15. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Высокомолек. соед., A15, 2020, 1973.
16. Э. И. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
17. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137, 1968.