

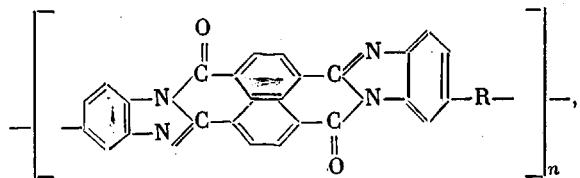
УДК 541.64:543.226

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-(НАФТОИЛЕН-*бис*-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ)
И ИХ НЕКОТОРЫХ АНАЛОГОВ**

***C. M. Межниковский, С. И. Белых, Б. И. Лиогонький,
А. А. Берлин***

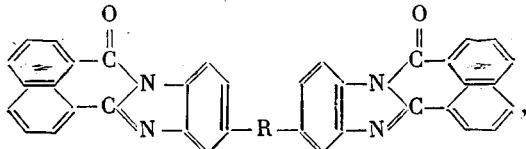
Исследована термоокислительная деструкция поли-(ароилен-*бис*-бензимидазолов), синтезированных на основе диангидридов нафталин-1,4,5,8- и перилен-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот с диаминобензидином и тетрааминодифениловым эфиром, их сополимеров, а также некоторых низкомолекулярных моделей. Показано, что деструкция протекает сложно, инициируется различными активными центрами, что обуславливает различие конкретно протекающих реакций. Термообработка при 300–400° в вакууме повышает устойчивость к термоокислению. Введение перилено- вых блоков приводит к экстремальной зависимости термоокислительной стабильности от соотношения периленовых и нафталиновых звеньев.

Настоящая работа посвящена исследованию термоокислительной деструкции полиг-(нафтоилен-*бис*-бензимидазолов) (ПНБ) следующей структуры:



где R — отсутствует (I) или O(II).

В работе рассмотрено также термоокисление модельных соединений



где R, как и в полимерах, отсутствует (Iм) или —O—(IIм). Изучено влияние периленовой группировки на термоокислительную деструкцию сополимерных полиг-(ароилен-*бис*-бензимидазолов) (ПАБ) при различном соотношении нафталиновых и периленовых звеньев.

Экспериментальная часть

Методы синтеза и обработки использованных в работе ПАБ и модельных соединений описаны в [1].

Синтез сополимеров осуществляли по методике [2]. ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

Термоокислительную деструкцию ПАБ изучали на дериватографе. Скорость нагревания во всех опытах составляла $3 \pm 0,1$ град/мин. Опыты проводили с тонкодисперсными, тщательно измельченными на вибромельнице порошкообразными образцами; навеска 100 мг.

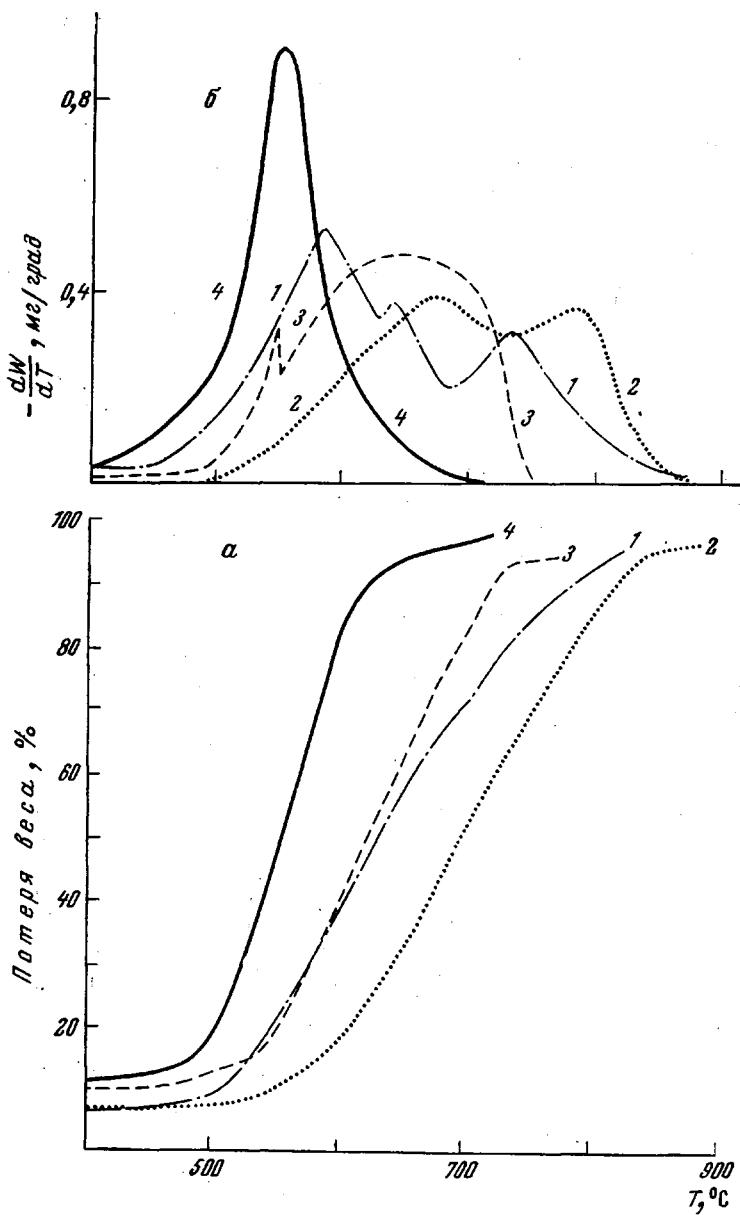


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) термогравиметрические кривые и кривые ДТА (в) при термоокислительной деструкции полимеров и модельных соединений: 1 – I, 2 – I_M, 3 – II_M, 4 – II

Кинетические параметры деструкции рассчитывали методом [3].

Выборочное сравнение полученных результатов с данными, рассчитанными по методу Фримена – Керролла [4] и Райха [15], было удовлетворительным. Подробно техника расчетов описана ранее [6, 7].

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований, приведенные на рис. 1, 2, позволяют констатировать, что при нагревании ПАБ деструкции предшествуют процессы, которые не связаны с разрушением полимерных цепей, но сопровождающиеся весовыми превращениями и перераспределением связей в веществе.

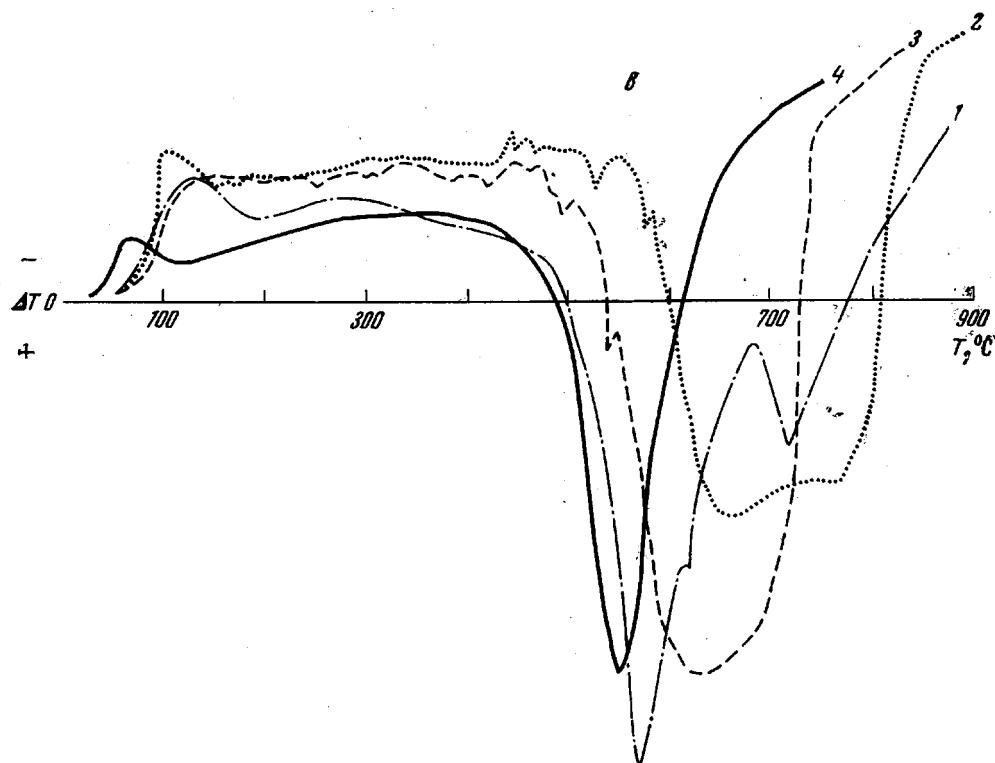


Рис. 1, а

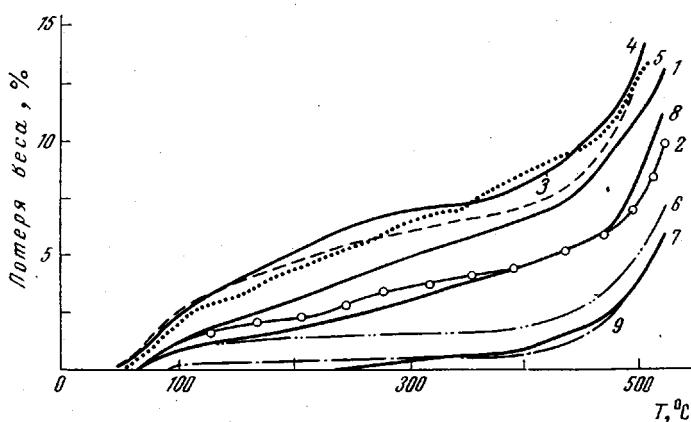


Рис. 2. Начальные участки термогравиметрических кривых исходного полимера I (1) и его же после термообработки в вакууме при 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6) и 300° (9), проведенной без откачки летучих продуктов и с их постоянной откачкой при 300 (7) и 400° (8)

Потери в весе в области 80–150° можно отнести за счет удаления сорбированной влаги [6, 8–10], а в области до 300–350° за счет внутримолекулярной дегидратации [1, 7, 12] (в сумме эти потери составляют не более 10–11 вес. %). Собственно деструкция исследованных продуктов в зависимости от их природы и строения начинается при 450–550°.

Сопоставление данных ДГА и ДТГ показывает, что у полимеров интенсивные потери в весе начинаются раньше, чем у аналогичных низкомоле-

кулярных моделей. Следовательно, в полимерах имеется больше центров, по которым реализуется разложение, чем в моделях. С учетом выявленной ранее в [11] зависимости термостабильности ПАБ от величины молекулярного веса, полученный результат указывает на участие концевых групп молекул в актах деструкции полимера.

При термоокислении происходят также процессы разрушения макромолекул и по другим центрам. Здесь, в первую очередь, следует указать на

Таблица 1

Кинетические параметры термоокислительной деструкции полимеров и модельных соединений

Образец	Интервал температур, °С	$E_{\text{эфф}} (\pm 3)$, ккал/моль	Порядок реакции деструкции n
I _m	490—720	39,0	1,5
	720—850	75,0	1,8
II _m	450—730	24,5	1,5
I	475—675	67,5	2,5
	680—900	54,0	1,7
I *	500—600	45,0	1,0
II	400—700	19,5	0,9

* Образец после термообработки в вакууме при 400° в течение 3 час.

Таблица 2

Интервал пика ДТА и температура начала интенсивных потерь в весе полимера I до и после термообработки в вакууме

Температура обработки образца в вакууме, °С	Пик ДТА, °С		Температура начала интенсивных потерь в весе, °С	Температура обработки образца в вакууме, °С	Пик ДТА, °С		Температура начала интенсивных потерь в весе, °С
	начало	максимум			начало	максимум	
Исходных	410	565	460	500	300	560	450
300 *	420	570	475	600	290	560	415
400 *	400	555	490	700	300	570	430
400	430	580	495	800	310	580	475

* С удалением летучих продуктов в процессе нагревания в вакууме.

возможность декарбонилирования полимера и модельных соединений уже на начальных стадиях деструкции [11, 12].

Как видно из рис. 1, продукты, полученные на основе тетрааминодифенилового эфира (как полимерные, так и модели), менее термостабильны на воздухе, чем продукты на основе бензидина. Это свидетельствует о том, что эфирная группировка сама является или может служить источником образования слабых связей или активных центров деструкции.

На различие реакций, протекающих при окислительной деструкции, полимеров I и II указывает характер кривых ДТГ и ДТА (рис. 1): полимер на основе диаминонензидина деструктирует, по крайней мере, в три стадии, тогда как для полимера II весовые потери в области 400—700° осуществляются в одну стадию *.

* Одностадийность потери веса вовсе не означает простоты и элементарности процесса деструкции. При нагревании возможны, и несомненно имеют место, сложные механизмы термоокисления, осуществляющиеся через несколько элементарных реакций. На сложность деструкции, в частности, указывают перегибы на кривой ДТА (575 и 610°), а также дробность кинетического порядка (табл. 1).

Результаты расчета эффективных кинетических параметров отдельных этапов деструкции приведены в табл. 1.

Тот факт, что термограммы полимеров I и II, начиная с температур 400–450°, характеризуются экзотермической тенденцией, можно отнести как за счет участия кислорода в актах деструкции, так и за счет структурирования и спшивания отдельных фрагментов макромолекул. Частичная или полная потеря полимерами растворимости при нагревании [11, 13] не только не исключает возможность течения обоих процессов, но, более того, согласно [11, 12], образование сеток повышает чувствительность полимеров к действию кислорода,

Влияние завершенности образования бензимидазольных структур и процессов спшивки на термоокислительную стабильность определяли сравнением дериватограмм полимеров, подвергнутых термообработке. С этой целью образцы полимера I в предварительно вакуумированных кварцевых ампулах (10^{-3} torr) нагревали при разных температурах (300–800°) в течение 3 час. При вакуумной термообработке в полимере протекают сложные процессы, характер и направление которых в значительной степени зависят от температуры. Эти процессы вызывают перестройку исходной структуры, что существенно отражается на последующем термоокислении.

Как видно из табл. 2, оптимальная температура предварительной термообработки, позволяющая повысить термоокислительную стабильность ПАБ, лежит в интервале 300–400°. Прогревание в вакууме при более высоких температурах (до 700°) смещает в низкотемпературную область начало весовых потерь $T_{\text{вр}}$ и \sim на 100° уменьшает температуру начала экзотермического пика ДТА, ответственного преимущественно за окислительные реакции.

У образца, обработанного в вакууме при 800°, появляется термостойкий остаток (20%), не разлагающийся до 1100° в процессе термогравиметрических испытаний на воздухе, тогда как другие исследованные полимеры разлагаются практически нацело при нагревании до 900°.

Приведенные выше данные хорошо коррелируют с результатами ИК-спектроскопии (рис. 3).

ИК-спектры полимеров показывают, что прогревание в вакууме при 300° приводит к практическому полному исчезновению поглощения в области 1630 и 1645 cm^{-1} , а следовательно, к уменьшению количества лабильных амидных связей. Это хорошо согласуется с увеличением температуры начала разложения.

Дальнейшее повышение температуры предварительной термообработки (~500°) вновь приводит к появлению полос поглощения в области 1630–1650 cm^{-1} , что, по-видимому, связано с протеканием процессов, приводящих к образованию новых лабильных группировок.

Термообработка при 600–800° вызывает прогрессивное уменьшение интенсивности всех полос, что свидетельствует о глубоких процессах перестройки структуры.

Из вышеприведенных данных следует, что при нагревании в вакууме

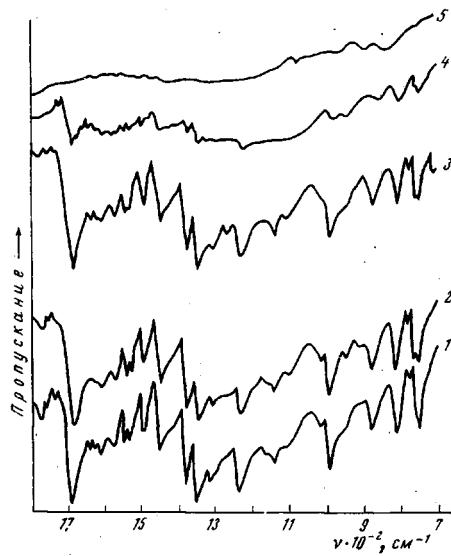


Рис. 3. ИК-спектры исходного полимера I (1) и его же после термообработки в вакууме при 300 (2), 600 (3), 700 (4) и 800° (5)

конкурентно протекают процессы, оказывающие различное влияние на стабильность полимера. Во-первых, происходят реакции внутримолекулярной циклизации, вызывающие исчезновение неустойчивых амидных, аминных и имидных групп, а также процессы, приводящие к уменьшению активных в деструкции концевых групп и других. Во-вторых, протекают реакции, связанные с реорганизацией первоначальной структуры, в частности, термические реакции декарбонилирования и структурирования, вызывающие образование дополнительных центров термоокисления.

Оптимальное соотношение этих противоположных по влиянию на термоокисление факторов устанавливается при вакуумной обработке в интер-

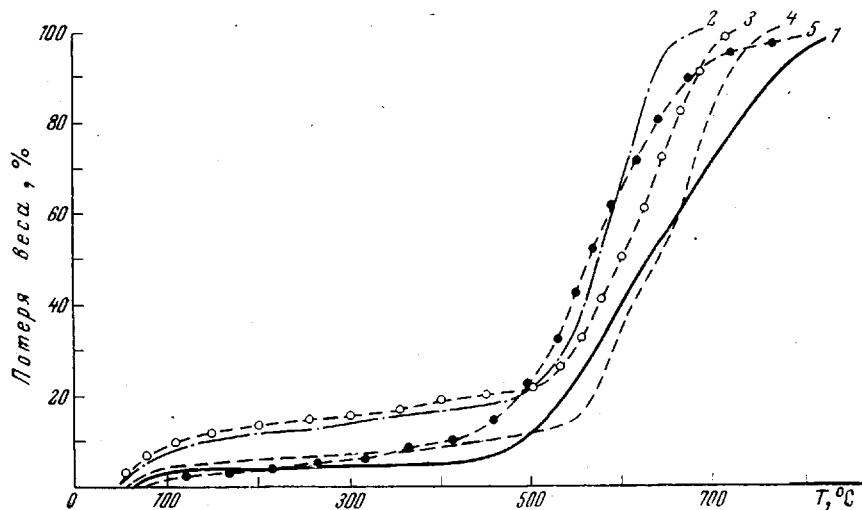


Рис. 4. Термогравиметрические кривые термоокислительной деструкции полимера I (1) и сополимеров НП-10 (2), НП-20 (3), НП-30 (4) и НП-50 (5)

вале температур 300—400°. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к тому, что начинает превалировать второй (негативный) фактор. Однако нагревание в вакууме при температурах выше 700° приводит к коренным преобразованиям структуры ПАБ и созданию азотсодержащих ароматизированных блоков, стойких к термоокислению.

Полученные данные и их интерпретация хорошо коррелируют с результатами электронографических и электрофизических исследований [13].

Как известно [11, 14], поли-(периленоилен-бис-бензимидазолы) (ППБ) отличаются более высокой термоокислительной стабильностью в сравнении с ПНБ. Однако для сополимеров поли-(периленоилен-нафтилен-бис-бензимидазолов) (НП) этот вопрос ранее не рассматривался.

Как можно видеть из рис. 4, зависимость температуры начала интенсивных потерь в весе от соотношения периленовых и нафтилиновых звеньев в полимерной молекуле проявляет максимум при 30%-ном содержании периленового компонента. Скорость весовых потерь при нагревании до 600° также значительно ниже у НП-30*. Однако сополимер НП-50 начинает деструктировать даже раньше, чем полимер I. С другой стороны, температура начала экзотермического пика ДТА, который характеризует реакции окисления, прогрессивно возрастает с увеличением доли периленовых группировок в сополимере, причем для НП-50 она достигает 510° против 410° для исходного полимера I (табл. 3).

Как видно из табл. 3, молекулярные веса сополимеров типа НП убывают с ростом содержания периленовых циклов. Причины подобного явления

* В тексте и табл. 3 цифра у индекса указывает процентное содержание периленовых звеньев в сополимере.

Таблица 3

Характеристическая вязкость, температура начала интенсивных потерь в весе $T_{\text{ир}}$ и экзотермического пика ДТА $T_{\text{эп}}$ сополимеров до и после термообработки в вакууме при 310° в течение 3 час.

Образец	$[\eta]$, дл/г	Temperatura, °C				Образец	$[\eta]$, дл/г	Temperatura, °C					
		до обработки		после обработки				до обработки		после обработки			
		$T_{\text{эп}}$	$T_{\text{ир}}$	$T_{\text{эп}}$	$T_{\text{ир}}$			$T_{\text{эп}}$	$T_{\text{ир}}$	$T_{\text{эп}}$	$T_{\text{ир}}$		
I	1,8	410	460	400	480	НП-30	0,17	480	490	480	480		
НП-10	1,12	400	440	400	475	НП-50	0,05	510	400	500	485		
НП-20	0,62	440	450	—	—								

обсуждали ранее [14]. Уменьшение же молекулярного веса, как отмечено выше, приводит к снижению термостабильности ПАБ за счет увеличения вклада реакционноспособных в деструкции концевых групп.

Таким образом, введение периленовых блоков в структуру полимера повышает его устойчивость к собственно термоокислению, но при этом в процессе синтеза продукта, за счет пассивирующего влияния диангидрида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, снижается молекулярный вес полимера [14], что приводит к увеличению количества концевых групп, ускоряющих весовые потери.

Эти два конкурирующих фактора играют, по-видимому, решающую роль в стабильности сополимеров. Подтверждением сказанного являются следующие экспериментальные результаты. Предварительная термообработка сополимеров в вакууме при 310° в течение 3 час., которая приводит к уменьшению содержания концевых групп и других активных в деструкции центров, вызывает повышение устойчивости сополимеров к весовым потерям при термоокислении. С другой стороны, положение экзотермических пиков ДТА, характеризующих собственно окислительные процессы, в результате указанной термообработки не меняется (табл. 3). Таким образом, предварительной термообработкой сополимеров в вакууме можно добиться повышения термоокислительной стабильности.

Авторы приносят глубокую благодарность Л. В. Кармиловой и Н. Н. Творогову за обсуждение некоторых аспектов работы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 945.
2. С. И. Белых, Е. А. Гущина, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А16, 1898, 1974.
3. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
4. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
5. L. Reich, H. T. Lee, D. W. Lewi, J. Polymer Sci., B1, 535, 1963.
6. С. М. Межиковский, А. А. Гуров, Н. И. Мягчилова, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 3, 1973.
7. Р. Б. Вирник, С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Ю. А. Ершов, Высокомолек. соед., А13, 1125, 1971.
8. С. М. Межиковский, А. А. Матнишян, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А14, 2397, 1972.
9. А. Н. Зеленецкий, Диссертация, 1970.
10. P. Constantini, J. Belogry, M. Jozefoviz, R. Buvet, Compt. Rend., 253, 642, 1964.
11. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
12. R. A. Gandiana, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci., A4, 441, 463, 1599, 1970; J. Polymer Sci., B7, 793, 1969.
13. Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 401, 1970.
14. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., В10, 574, 1968; Успехи химии, 40, 513, 1971.