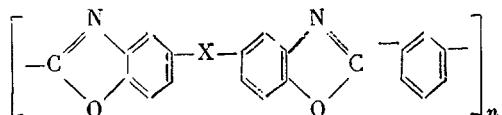


КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

*И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин,
Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак*

Полибензоксазолы представляют собой перспективный класс полимеров, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах [1, 2]. В настоящей работе авторы изучили высокотемпературное окисление твердых полибензоксазолов общей формулы



с различными группами X: $-\text{CH}_2-$ (I–III), $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (IV) и $-\text{O}-$ (V). Наиболее полно исследованы полимеры типа I и V. Цель работы — выяснение общих закономерностей и механизма окисления указанных полимеров.

Экспериментальная часть

Полимеры I, IV и V с различными группами X получали поликонденсацией $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHNNH}_2)_2$ с дихлорангидридом изофталевой кислоты в среде ДМАА с последующей циклизацией путем нагревания в вакууме до 250°. Полимеры II и III получали поликонденсацией $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHNNH}_2)_2$: II — при сплавлении с дифенилизофталатом и III — с изофталевой кислотой в среде полифосфорной кислоты.

Характеристическая вязкость в H_2SO_4 при 20° составляла 0,57; 0,77; 0,71; 0,31 и 0,80 dL/g для полимеров I–V соответственно; степень циклизации во всех случаях — 96% [3].

Кинетику окисления изучали с помощью установки, описанной в [4], с устройством для циркуляции кислорода и вымораживания продуктов реакции [5]. Летучие продукты анализировали хроматографически.

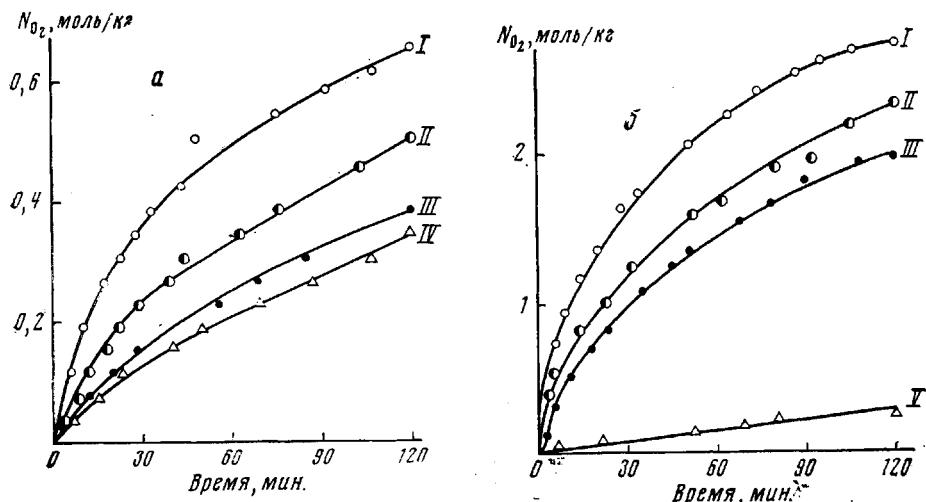


Рис. 1. Поглощение кислорода при термоокислении полибензоксазолов I–V при 240 (a) и 350° (б) и $P_{\text{O}_2}=150$ torr

Результаты и их обсуждение

Полимеры I—IV окисляются с заметной скоростью уже при 240° (рис. 1, а), тогда как окисление полимера V становится заметным лишь выше 350° (рис. 1, б). В координатах $\lg(P_0/P)$ —время начальные участки кривых, отвечающих разным начальным давлениям O_2 , сливаются в одну прямую линию (рис. 2), откуда следует, что изучаемая реакция имеет первый порядок по кислороду. В соответствии с этим начальная скорость окисления линейно зависит от P_{O_2} (рис. 3).

Скорость окисления всех изученных полимеров растет с температурой (рис. 4). Вычисленные из температурной зависимости скоро-

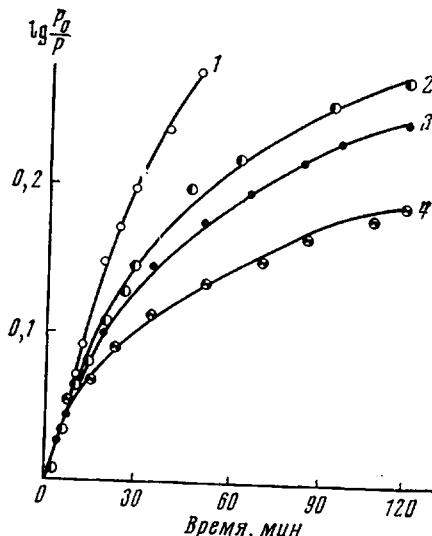


Рис. 2

Рис. 2. Изменение давления в ходе окисления полимера I при 300° и $P_{O_2}=50$ (1), 75- (2), 100 (3) и 150 тор (4)

Рис. 3. Зависимость начальных скоростей поглощения O_2 при окислении полимера I (1) и V (2) от давления кислорода при 350 (1) и 400° (2)

сти окисления значения эффективной энергии активации приведены ниже. Для полимера I ниже 300° $E=15$ ккал/моль.

Полимер	I	II	III	IV	V
E , ккал/моль	8	13	11,5	19	20
T°, C	300—350	240—320	240—350	240—290	350—420

Видно, что устойчивость полимера одной и той же структуры к термоокислению сильно зависит от способа его приготовления (ср. полимеры I, II и III).

Кривые поглощения кислорода полимером I, отвечающие разным температурам и приведенные в координатах $\lg(w_{O_2}P_{O_2})$ —время (рис. 5), трансформируются в ломаные линии. Полагая $w_{O_2}=k_{\text{эфф}}P$ (1), находим, что в некоторый момент времени, отвечающий поглощению от $1,5$ (300°) до $1,8$ (350°) моля O_2 на 1 мономерное звено, эффективная константа скорости $k_{\text{эфф}}$ резко снижается до значений, близких к соответствующему значению $k_{\text{эфф}}$ полимера V ($5,7 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$).

Во время окисления полимера I вес окисляющегося образца возрастает при 300° на 2% и при 350° на $0,8\%$.

Общее количество летучих продуктов окисления, вычисленное из сопоставления изменений давления в опытах с вымораживанием и без вымораживания летучих продуктов, при 350° составляло для полимера I — $0,6$ моля, а для полимера V — $2,6$ моля на 1 моль прореагированного O_2 . В продуктах окисления полимера I обнаружены: вода, CO_2 ($0,3$ моля на моль O_2), следы метана, этана, этилена, пропилена ($1 \cdot 10^{-4}$; $0,1 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $0,23 \cdot 10^{-4}$ моля на моль O_2 соответственно).

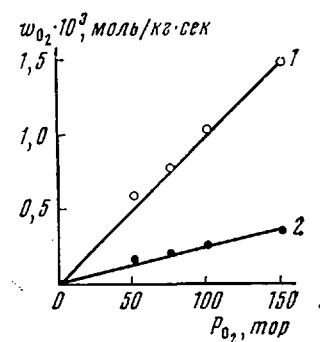


Рис. 3

Параллельно с изучением кинетики окисления была изучена растворимость кислорода в полимере I при 20—100°. Методика измерения описана в [6]. Растворимость O_2 при 100° оказалась равной $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·атм, теплота растворения $\lambda = 1,47$ ккал/моль, откуда общая формула зависимости коэффициента растворимости от температуры имеет вид: $\gamma = 7,52 \cdot 10^{-4} \exp(1470/RT)$, а найденное путем экстраполяции значение концентрации O_2 в полимере I при 350° ($P=150$ torr) равно $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

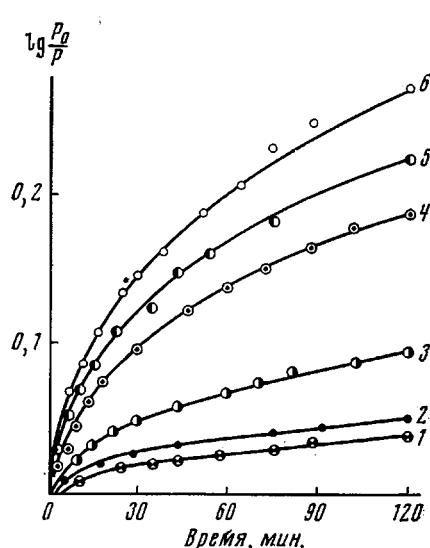


Рис. 4

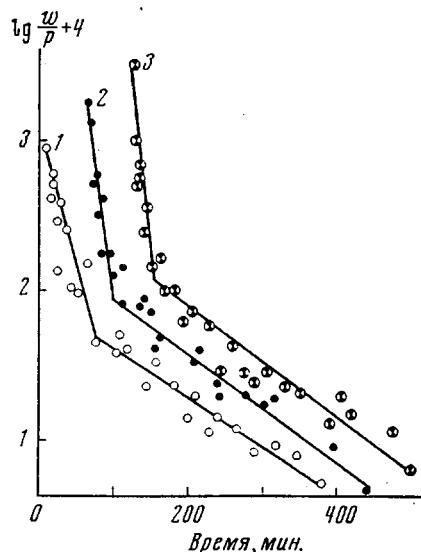


Рис. 5

Рис. 4. Изменение давления O_2 в ходе окисления полимера I при 220 (1), 240 (2), 260 (3), 300 (4), 320 (5) и 350° (6)

Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости окисления полимера I от времени при 300 (1), 320 (2) и 350° (3); $P_{O_2}=150$ torr. Начало координат сдвинуто для кривой 2 на 60 мин., для 3 — на 120 мин.

Из сопоставления данных, полученных в настоящей работе, с данными по высокотемпературному окислению полиэтилена [5] видно, что во всех случаях при окислении полимеров выше 300° наблюдаются одни и те же закономерности: первый порядок реакции по кислороду и относительно низкие энергии активации.

Согласно [5], при высокотемпературном окислении полимера с реакцией образования гидроперекисной группы ($RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R'$) конкурирует реакция распада перекисного радикала (в частности, типа $RO_2^{\cdot} \rightarrow$ продукты $+ \cdot OH$). В этом процессе участвуют алифатические звенья макромолекулы. Уменьшение скорости окисления при переходе от полимера I к полимеру IV объясняется меньшей реакционной способностью алифатического звена в полимере IV по сравнению с полимером I.

Окисление алифатических звеньев инициирует окислительную деструкцию бензоксазольных групп. Об этом свидетельствует наличие среди продуктов окисления полимера I соединений со связями C=C (этилен, пропилен), которые не могут образовываться путем рекомбинации простых радикалов, а также тот факт, что резкое снижение скорости окисления этого полимера происходит после поглощения 1,5—1,8 моля O_2 на 1 г-экв мономерных звеньев (т. е. 1 г-экв группы $-CH_2-$). Если считать, что конечным результатом окисления группы $-CH_2-$ является образование в цепи полимера группы $-CO-$ и молекулы H_2O , для полного окисления этих групп требуется 1 моль кислорода.

В полимере V алифатические звенья отсутствуют, и единственным возможным путем протекания процесса является окисление бензоксазольных групп. В отсутствие инициирующих окисление алифатических звеньев процесс окисления протекает медленно и заметен лишь при температурах на $\sim 100^\circ$ более высоких, чем при окислении алифатических групп.

Небольшое увеличение веса, происходящее при окислении полимера I, отсутствие заметного изменения механической прочности и небольшой выход углеродсодержащих продуктов позволяют сделать предположение о том, что в начальной стадии окисления основным результатом реакции является переход мостиковых групп $-\text{CH}_2-$ в $-\text{CO}-$, не приводящий к разрыву макромолекулы. Медленный процесс, протекающий после израсходования $-\text{CH}_2-$, по-видимому, аналогичен реакции окисления полимера V и представляет собой реакцию окисления бензоксазольных групп.

Скорость высокотемпературного окисления полимера, согласно [5], связана с концентрацией окисляющихся групп (т. е. $-\text{CH}_2-$) выражением

$$w_{\text{O}_2} = \frac{\delta k_1 k_2 k_4 [-\text{CH}_2-]^2 [\text{O}_2]}{2k_{3a} k_6}, \quad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей продолжения цепи (реакций $\text{R}^\cdot + \text{O}_2$ и $\text{RO}_2^\cdot + \text{RH}$), k_4 — разложения гидроперекисных групп (при котором в среднем образуется δ свободных радикалов), k_{3a} — распада RO_2^\cdot с образованием свободного радикала $\cdot\text{OH}$, а k_6 — константа скорости рекомбинации R^\cdot и $\cdot\text{OH}$. В полиэтилене ($-\text{CH}_2- = 71 \text{ г-экв/кг}$) при 300° (150 torr), $w_{\text{O}_2} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг·сек}$, в полимере I ($-\text{CH}_2- = 3,1 \text{ г-экв/кг}$) в тех же условиях $w_{\text{O}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг·сек}$. Полагая, что концентрация O_2 совпадает [7], находим, согласно уравнению, что реакционная способность отдельной группы $-\text{CH}_2-$ (т. е. величины $\delta k_1 k_2 k_4 k_{3a}^{-1} k_6^{-1}$) в полибензоксазоле также приблизительно совпадает с реакционной способностью этой группы в полиэтилене. Таким образом, низкая реакционная способность полибензоксазолов по отношению к кислороду объясняется низкой концентрацией алифатических звеньев, а не снижением реакционной способности этих звеньев из-за трудности конформационных перестроек, необходимых для осуществления реакции.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 811758; Chem. Abstrs, 53, 14582, 1959.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, Пласт. массы, 1970, № 12, 35.
3. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, Г. Е. Заиков, Ю. В. Моисеев, И. А. Серенкова, Докл. АН СССР, 205, 1153, 1972.
4. Б. А. Громов, В. В. Едемская, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
5. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 196, 1121, 1971.
6. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A16, 605, 1974.
7. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.