

УДК 541.64:536.4

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

*В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова,
И. В. Власова, А. М. Берлин, Е. С. Кронгауз*

Исследована термическая деструкция полифенилхиноксалинов различного строения в широком диапазоне температур (200–700°). Показано, что устойчивость полифенилхиноксалинов в целом определяется устойчивостью самого хиноксалинового цикла и зависит от природы заместителей.

Высокая термостойкость фенилированных полифенилхиноксалинов (ПФХ) показана ранее [1–4].

Данная статья представляет дополнительную информацию об изотермическом старении ПФХ в диапазоне температур 200–700°, необходимую для установления оптимальных режимов переработки и эксплуатации этих полимеров.

Объектами исследования являлись четыре полимера, различающиеся строением элементарного звена: поли-2,2'-(4,4'-дифенилоксид)-7,7'-бис-(3-фенилхиноксалин) (I), поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалин) (II), поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-бис-(3-фенилхиноксалин) (III) и поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-сульфон-бис-(3-фенилхиноксалин) (IV), а также модельное соединение – 2,3-дифенилхиноксалин (M-1).

Синтез полимеров осуществляли по методике [5]. Модельное соединение получали при кипячении стехиометрических количеств *o*-фенилендиамина и бензила в этаноле, затем дважды перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 126,2–127°.

Найдено, %: С 74,75; 74,67; Н 3,55; 3,49; N 10,25; 10,17.

Вычислено, %: С 74,48; Н 3,68; N 10,22.

Полимеры I–IV дважды переосаждали из раствора в N-метилпирролидоне в метаноле.

Перед проведением опытов образцы сушили в вакууме при 100–120°. Содержание влаги в высушенных образцах составляло 0,6–0,9% (по Фишеру).

Изучение изотермического разложения полимеров проводили на топкодисперсных порошках в диапазоне температур 200–700° (I–III) и 200–400° (IV) при нагревании в течение 1 часа при каждой температуре. Использовали установку, позволяющую проводить опыты в вакууме 10^{-3} torr с последующим анализом продуктов разложения на хроматографе. Температуру нагревательного блока поддерживали с точностью $\pm 5^\circ$.

Исследуемые ПФХ I–IV практически не теряют в весе при нагревании в вакууме до 475–500° (рис. 1). При более высоких температурах наступает глубокое разложение, сопровождающееся выделением твердых, жидких и газообразных продуктов деструкции, а также образованием неплавкого и нерастворимого остатка, который ограниченно набухает в растворителях и представляет собой высокоструктурированную полимерную систему.

Температура начала разложения ПФХ зависит от структуры элементарного звена полимера. Так, выделение заметных количеств твердых и жидких низкомолекулярных веществ при деструкции полимеров I–III наблюдается выше 450°, при 475–500 и выше 525° соответственно (табл. 1).

Основную массу продуктов деструкции составляют вещества олигомерного типа, а также бензол, толуол, дифенил, бензонитрил и небольшое количество воды. Анализ газообразных продуктов разложения показал, что их состав одинаков и представляет собой смесь H_2 , CH_4 , CHN и CO , за исключением полимера III, в продуктах разложения которого во всем исследованном интервале температур не была обнаружена CO (табл. 1). Следует отметить, что в продуктах разложения I–III не обнаружена CO_2 . Согласно этим данным, можно сделать вывод о том, что полимеры I–III практически не содержат «дефектных» структур [6], о чем свидетельствуют также данные

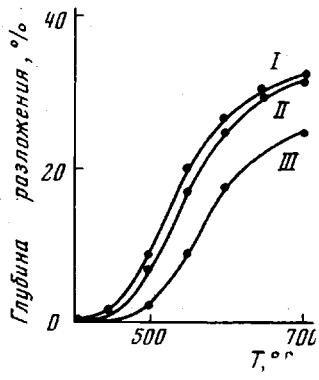


Рис. 1. Глубина разложения полимеров I–III в вакууме. Продолжительность нагревания при каждой температуре 1 час

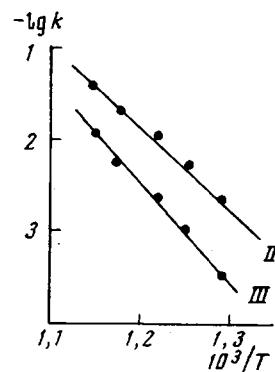


Рис. 2. Зависимость констант скорости термической деструкции полимеров II и III от обратной температуры

ИК-спектроскопии исходных образцов, в которых отсутствуют полосы поглощения в области 1680 и 3200–3400 см^{-1} , характерные для колебаний карбонильной и NH_2 -групп соответственно.

Анализ изменения скоростей разложения полимеров II и III позволил установить, что процесс их разложения подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2). Значения эффективной энергии активации суммарного процесса разложения, вычисленные по начальным скоростям в интервале температур 500–600°, составляют (42,0 и 51,0) ± 3 ккал/моль для полимеров II и III соответственно. Анализ кинетических исследований подтверждает, что введение кислорода в основную цепь полимера снижает общую термическую устойчивость ПФХ.

Полученные в результате исследования деструкции М-1 данные показывают, что при 500° в продуктах разложения этого соединения обнаружены следы H_2 и бензола. Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов разложения М-1 (при 570° в течение 15 мин. нагревания) обнаружил следующие соединения (мол. %): бензол (52,8); водород (20,9); метан (16,6); HCN (4,6); бензонитрил (3,9) и толуол (1,2).

Состав продуктов термического разложения I–III и М-1 позволяет предположить, что их высокотемпературный распад начинается при

475–500° с диссоциацией связей $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} - H$, в результате чего образуется бензол и водород.

Следует отметить, что разрыв этих связей наблюдается во всем исследованном интервале температур (475–700°).

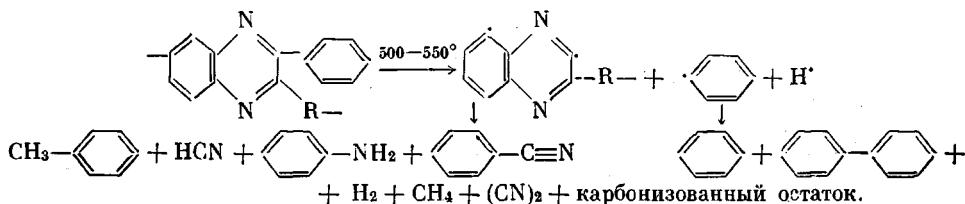
При температурах выше 550° наступает разрушение хиноксалинового цикла, сопровождающееся сопряженным разрывом других связей и образованием бенzonитрила, толуола, анилина, водорода, метана и других продуктов разложения (табл. 1).

Таблица 1

Состав продуктов термической деструкции ПФХ

Поли- мер	Темпера- тура дест- рукции, °C	Общие потери веса, %	Продукты деструкции				
			низкомо- лекуляр- ные, %	летучие, %	летучие, моль/осново-молль		
					H ₂	C ₆ H ₆	CO
I	400	0,3	—	—	—	—	—
	450	1,2	1,0	0,2	Следы	0,02	—
	500	9,3	5,4	3,9	—	0,05	—
	550	20,6	12,1	8,5	0,145	0,05	0,02
	600	27,2	18,2	9,0	0,412	0,06	0,09
	700	32,5	22,8	9,7	3,330	0,06	0,44
II	400	0,3	0,3	—	—	—	—
	450	0,9	0,9	—	—	—	—
	500	7,5	3,7	3,8	Следы	0,05	—
	550	17,4	9,6	7,8	0,132	0,05	0,10
	600	25,5	17,3	8,2	0,685	0,06	0,23
	700	32,1	21,0	11,2	2,153	0,06	0,29
III	400	0,1	—	—	—	—	—
	450	0,6	0,6	—	—	—	—
	500	2,0	1,2	0,8	Следы	0,03	—
	550	9,6	5,1	4,5	0,105	0,04	—
	600	18,6	10,6	8,0	0,352	0,05	0,16
	700	25,8	17,6	8,2	2,681	0,05	0,37

На основании полученных данных процесс термического разложения, в самом общем виде, может быть представлен следующей схемой:



Таким образом, можно сделать вывод о том, что термическая устойчивость ПФХ в целом определяется устойчивостью хиноксалинового цикла, однако введение мостиковых групп в полимерную цепь облегчает протекание процесса деструкции.

При исследовании термической устойчивости I–IV при относительно низких температурах (200–400°) было установлено, что в этих условиях полимеры практически не имеют потерь в весе и их характеристические вязкости изменяются незначительно (табл. 2). Исключение составляет полимер IV, вязкость которого при 375° заметно увеличивается.

В процессе исследования термолиза ПФХ было отмечено, что наличие «шарнирных» групп в макромолекулярной цепи полимера оказывает влияние не только на температуру начала разложения и скорость деструкции, но и на температуру начала гелеобразования.

Полимер	I	II	III	IV
Температура начала гелеобразования, °C	325	350	375	400

Так, например, термолиз полимера I, в котором кислород введен в кетонную компоненту, при 325° приводит к полному сшиванию.

Если кислородный «мостик» введен в аминную компоненту, то температура полного гелеобразования повышается на 25° (II), а III, не содержащий «шарнирных» групп, образует 100% геля при 375°.

Таблица 2

Образование золь- и гель-фракций при термообработке ПФХ

Поли- мер	Темпе- ратура деструк- ции, °С	[η], дл/г	Фракция, %		Поли- мер	Темпе- ратура деструк- ции, °С	[η], дл/г	Фракция, %	
			золь-	гель-				золь-	гель-
I	25	0,79	100	—	III	25	0,68	100	—
	200	0,77	100	—		200	0,73	100	—
	250	0,78	100	—		250	0,68	100	—
	300	0,61	40,6	59,4		300	0,73	100	—
	325	—	—	100		325	0,73	99,0	1,0
II	25	0,59	100	—	IV	375	—	—	100
	200	0,58	100	—		25	1,00	100	—
	250	0,62	100	—		200	0,96	100	—
	300	0,59	100	—		250	1,03	100	—
	325	0,66	63,4	36,6		300	1,02	100	—
	350	—	—	100		375	1,56	90,9	9,1
						400	—	—	100

Введение в аминную компоненту полярной сульфоновой группировки замедляет процесс структурирования, и полимер IV полностью теряет растворимость лишь при 400°.

Таким образом, устойчивость полимеров I—IV определяется прочностью самого хинооксалинового цикла, однако нельзя исключать влияния на их стабильность индукционного эффекта заместителей.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasiclo, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1107, 1970.
2. W. Wrasiclo, J. M. Augl, Macromolecules, 3, 544, 1970.
3. J. M. Augl, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2403, 1972.
4. J. M. Augl, H. J. Booth, J. Polymer Sci., 11, A-1, 2179, 1973.
5. В. В. Горшак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолек. соед., A16, 1770, 1974.
6. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 2309, 1971.