

УДК 541.64:536.4

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ**

B. K. Беляков, B. A. Кособуцкий

Проведено исследование относительной термической и термоокислительной устойчивости различных полигетероариленов и ароматических полиамидов. Рассчитаны характеристики электронной структуры соответствующих олигомеров. Установлена корреляция между термостойкостью полимеров в вакууме и эффективностью сопряжения в цепи макромолекул, термоокислительной устойчивостью и энергией высшей занятой молекулярной орбиты. Полученные зависимости предлагаются использовать для качественного предсказания относительной устойчивости полимеров.

Проводимое нами исследование устойчивости и механизмов распада полимеров различных классов в тех или иных условиях (термолиз, гидролиз, термоокисление) [1–6] совместно с установлением их электронного строения по результатам квантовохимических расчетов [7–10] создает предпосылки для поиска связи между этими характеристиками и разработки подходов для прогнозирования термостойкости полимеров. При выяснении возможности предсказания термостойкости необходимо найти такие электронные характеристики молекул, которые, с одной стороны, от-

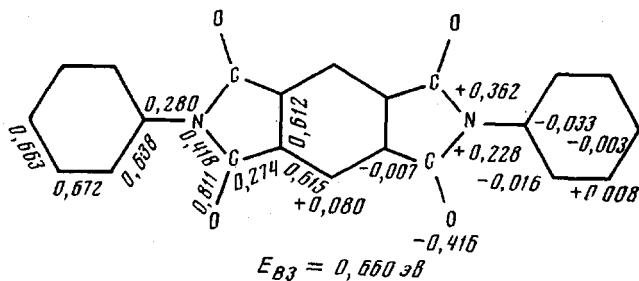


Рис. 1. Молекулярная диаграмма N,N'-дифенилширомеллити-мида

ражали бы особенности их химического строения, а с другой — прямо или косвенно были бы связаны с прогнозируемым свойством полимера. Этим вопросам и посвящена настоящая работа. Следует сразу подчеркнуть, что в данной статье речь идет только о полимерах с системой сопряжения (ПСС), т. е. о полимерах, имеющих систему π-электронов, которая в основном и определяет их свойства.

Объектами исследования были ароматические полиамиды (ПА), полипиромеллитиды (ППИ), полибензимидазолы (ПБИА), полибензоксазолы (ПБОА) и полиоксациазолы (ПОДА). Характеристики исходных полимеров, методика синтеза соответствуют [1–4].

Квантовохимические расчеты молекул проводили по методу Паризера — Парра — Попла (ППП). При этом интегралы $\gamma_{\mu\nu}$ вычисляли по формуле Матага — Нишимото [11], а интегралы $\beta_{\mu\nu}$ варьировали по Нишимото — Форстеру [12]. Детали расчета и геометрические характеристики аналогичны [7–10].

Таблица 1

Характеристики зарядового распределения олигомерных амидов, оксациазолов и бензимидазолов

n	q_N	q_C	q_x	p_1	p_2	p_3	p_4	E_{B3}^* зэ	
1	-	+0,309	+0,217	-0,481	0,327	0,495	0,774	0,276	1,303
2	-	+0,310	+0,216	-0,485	0,323	0,499	0,771	0,277	1,307
3	-	+0,312	+0,214	-0,484	0,320	0,503	0,770	0,274	1,305
4	-	+0,312	+0,214	-0,484	0,320	0,503	0,770	0,274	1,306
6	-	+0,312	+0,214	-0,483	0,322	0,502	0,771	0,274	1,303
1	-0,046	-0,214	+0,049	+0,314	0,292	0,745	0,526	0,459	0,572
2	-0,013	-0,212	+0,048	+0,314	0,295	0,744	0,528	0,460	0,571
3	-0,040	-0,210	+0,048	+0,314	0,295	0,744	0,529	0,458	0,570
4	-0,010	-0,210	+0,047	+0,314	0,295	0,744	0,529	0,458	0,570
1	-	+0,373	+0,049	-0,307	0,519	0,716	0,290	-	0,532
2	-	+0,353	+0,055	-0,310	0,505	0,729	0,288	-	0,510
		+0,353	+0,056	-0,310	0,505	0,729	0,291	-	0,509

* E_{B3} — энергия взаимодействия гетероцикла с бензольным кольцом. Для амидов указана энергия взаимодействия амидной группы с обоями бензольными кольцами.

Электронные спектры получены на спектрофотометре СФ-4А.

Растворитель — конц. HCl . Концентрацию парамагнитных центров измеряли с помощью ЭПР-спектрометра РЭ-1301.

По данным ЭПР-измерений установлено, что все полигетероарилены и ПА содержат парамагнитные центры в концентрации, значительно превосходящей 10^{16} спин/г. Специально проведенные опыты показали, что наблюдаемые сигналы ЭПР по своей природе аналогичны таковым в полимерах с системой сопряжения, как, например, в полифенилене, полизофенилене и др. [13, 14]. Если почти во всех полигетероариленах наличие системы сопряжения не вызывает сомнения, то в ПА и ППИ из-за отсутствия формального чередования двойных и одинарных связей этот факт не является очевидным. Для объяснения парамагнетизма ПА и полиимидов часто привлекаются концепции амид-имидольной и имид-изоимидольной перегруппировки. Ранее нами было показано [7], что амидная группа достаточно эффективно участвует в сопряжении и наблюдаемые сигналы ЭПР не следует связывать с наличием имидольной формы. Аналогичные выводы получены и для ППИ.

На рис. 1 приведена молекулярная диаграмма N,N'-дифенилпиромелитимида, из которой видно, что имидный цикл в имидной форме также эффективно участвует в сопряжении. Об этом свидетельствуют высокие значения π -порядков в циклах и между ними и энергия взаимодействия циклов $E_{\text{вз}}$, которая сравнима с таковой в полифениленах и, например, в ПОДА (табл. 1). Более того, как показали наши расчеты с учетом энергии сольватации существование изоимида на 11 ккал/моль энергетически менее выгодно.

Переходя к сопоставлению электронных характеристик с данными по термостойкости необходимо выяснить, в какой мере результаты, полученные прямыми квантовохимическими расчетами на ЭВМ модельных олигомерных соединений, можно использовать при описании полимерных молекул. Поэтому нами во всех случаях изучалась зависимость характеристик

распределения электронной плотности от длины цепи молекулы [7, 8]. Результаты этого исследования на примере ПА, ПОДА и ПБИА представлены в табл. 1. Из нее видно, что распределение зарядов по атомам q и связям r и энергия взаимодействия циклов, начиная с димера—тримера, остаются практически неизменными

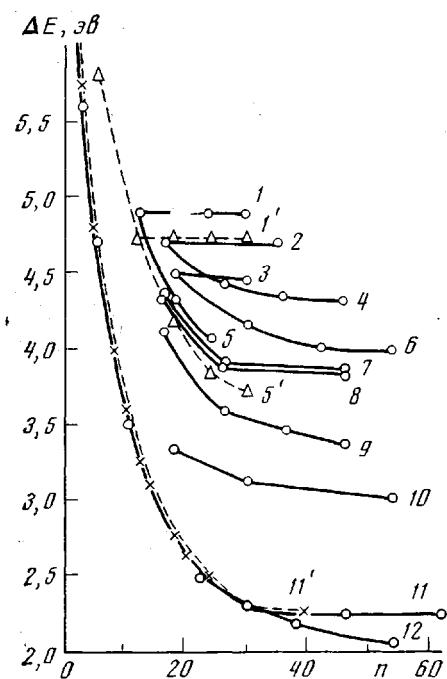


Рис. 2

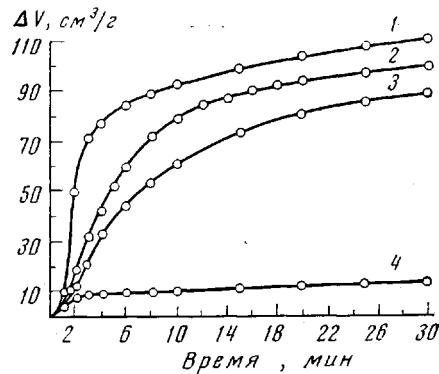


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость спектральной щели ΔE от числа π -электронов n для:
 1 — поли- m -фенилена; 2 — поли- m -фениленизофталамида; 3 — поли- m -1,3,4-оксациазола; 4 — поли- n -фенилентерефталамида; 5 — поли- n -фенилена; 6 — поли- n -1,3,4-оксациазола; 7 — поли-бензоксазола; 8 — полибензимидазола; 9 — поли- n -фенилентерефталамида в имидольной форме; 10 — полибензимидазопирролона; 11 — полиена и 12 — полинидиго (со штрихом кривые, для которых ΔE взято из эксперимента [16], без штриха — для которых ΔE рассчитано по методу ППП)

Рис. 3. Кинетические кривые термического разложения ПА в вакууме при 440° (газовыделение):

1 — поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамид; 2 — поли-4,4'-бензофенонизофталамид;
 3 — поли-4,4'-дифенилоксидизофталамид и 4 — поли-4,4'-дифенилизофталамид

при дальнейшем увеличении длины цепи молекулы. Эти данные позволяют распространить полученные результаты и на полимеры. Кроме того, они важны для понимания роли и природы сопряжения, поскольку еще нередко встречаются указания о прогрессивном увеличении различных инкрементов с ростом цепи сопряжения.

Полученный вывод находится в соответствии с многочисленными фактами запределивания различных характеристик с увеличением количества

мономерных единиц в цепи. Это явление обычно объясняется в литературе некопланарным расположением отдельных участков макромолекулы, называемых «блоками сопряжения» [15, 16]. Чаще всего для подтверждения такой точки зрения привлекаются данные по смещению длиноволновой полосы поглощения λ_{\max} в красную область.

Проведенный нами расчет спектральных характеристик сопряженных соединений, при котором добавляемое мономерное звено располагалось в той же плоскости, привел к такой же зависимости ширины спектральной щели от количества π -электронов, как и эксперимент (рис. 2). Поэтому можно утверждать, что определяющую роль в экспериментальном факте «запределивания» спектральных характеристик с увеличением длины цепи играют не выходы из координатности (во всяком случае для исследованных полимеров), а специфика электронных взаимодействий. Это особенно наглядно видно из мета-замещенных полимеров, в которых неизменность ширины спектральной щели связана с меньшим участием в сопряжении мета-изомеров. Таким образом, следует с большой осторожностью подходить к интерпретации природы «блоков сопряжения» на основании анализа спектров поглощения.

Термостойкость. При выяснении возможности предсказания термостойкости полимеров с системой сопряжения на основании данных по электронной структуре макромолекул будем исходить из известного в литературе [17, 18] положения о взаимосвязанности высокой термостойкости ПСС и эффективности сопряжения в них. Действительно, высокая эффективность сопряжения означает большую степень обобществления π -электронов, а значит, большую жесткость полимерной молекулы и более сильные взаимодействия между ними [18]. Кроме того, при этом предполагается некоторое упрочнение слабых связей, которые в первую очередь ответственны за деструкционные процессы в полимерах. В результате эти факторы должны приводить к повышению термостойкости полимера, снижая как скорость первичных актов распада, так и интенсивность протекания вторичных процессов.

Данные по термическому разложению ПА, содержащих в цепи электронодонорные (О) и электроноакцепторные (СО) группы, представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что введение мостиковых групп как в кислотную, так и в аминную компоненту полимера снижает термическую устойчивость, причем электроноакцепторные группы снижают ее в большей степени, чем электронодонорные.

Эффективность сопряжения будем оценивать как по положению длинноволновых полос поглощения моделей, так и по энергии резонанса, определяемую по формуле [7]:

$$E_{\nu R} = E_{\pi b} - \sum_{i=1}^{n_1} E_{\pi b, C=C} - \sum_{j=1}^{n_2} E_{\pi b, C=X},$$

где $E_{\pi b}$ — π -«связевая» энергия, n_1 и n_2 — количество связей $C=C$ и $C=X$ соответственно.

Исследованные системы близки по количеству π -электронов, но все же не изоэлектронны. Поэтому для сравнения лучше использовать энергию резонанса, приходящуюся на один π -электрон ($E_{\nu R}/n$). Соответствующие данные приведены в табл. 2. Их анализ показывает, что мостиковые группы ослабляют сопряжение. Электронодонорные группы ослабляют его в меньшей степени, чем электроноакцепторные. Эти выводы полностью соответствуют приведенным выше данным по термостойкости.

Поскольку термостойкость полимеров определяется сложным комплексом физико-химических процессов и зависит от целого ряда факторов, то установление корреляции между термической стойкостью и эффективностью сопряжения по цепи позволяет считать, что эффективность сопряжения является одним из основных факторов, определяющих высокую

Таблица 2

Электронные характеристики олигоамидов с мостиковыми группами в цепи

Модельное соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$EVR n , \text{эв}$	$-\varepsilon_{\text{вз.}}$, эв
<chem>*c1ccc(cc1)-CONH-*(c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)NHC(=O)c4ccc(cc4)NHC(=O)c5ccc(cc5))c6ccc(cc6)NHC(=O)c7ccc(cc7)*</chem>	305	0,636	8,80
<chem>*c1ccc(cc1)-CONH-*(c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)NHC(=O)c4ccc(cc4)NHC(=O)c5ccc(cc5))c6ccc(cc6)NHC(=O)c7ccc(cc7)*</chem>	290	0,634	8,59
<chem>*c1ccc(cc1)-CONH-*(c2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(cc3)NHC(=O)c4ccc(cc4)NHC(=O)c5ccc(cc5))c6ccc(cc6)NHC(=O)c7ccc(cc7)*</chem>	288	0,622	9,50
<chem>*c1ccc(cc1)-CONH-*(c2ccc(cc2)NHC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)NHC(=O)c5ccc(cc5))c6ccc(cc6)NHC(=O)c7ccc(cc7)*</chem>	292	0,636	8,95
<chem>*c1ccc(cc1)-CONH-*(c2ccc(cc2)NHC(=O)c3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)C(=O)c5ccc(cc5)NHC(=O)c6ccc(cc6)*</chem>	285	0,635	8,94
<chem>*c1ccc(cc1)-CONH-*(c2ccc(cc2)NHC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)NHC(=O)c5ccc(cc5))c6ccc(cc6)NHC(=O)c7ccc(cc7)*</chem>	293	0,620	9,02

термостойкость данных полимеров. По-видимому, другие факторы находятся в тесной связи с ним, либо их вклад значительно меньше. Это позволяет надеяться, что, используя такой подход, можно качественно по результатам квантовохимических исследований предсказывать термостойкость полимеров.

Оценим возможность предсказания в более сложном случае, когда полимеры значительнее отличаются друг от друга по химическому строению. Для этого сопоставим расчетные характеристики вышеназванных классов полигетероариленов с их термостойкостью.

Оценим эффективность сопряжения по результатам квантовохимических расчетов. За меру сопряжения можно было бы принять батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при увеличении длины цепи молекулы [16]. Однако в данных соединениях переход даже к тетрамеру сопровождается структурными изменениями, поэтому возникает неопределенность в выборе начального члена ряда. Это обстоятельство является весьма важным, поскольку, как было показано выше, спектральные характеристики «запределяются» достаточно быстро с удлинением цепи молекулы. Поэтому эффективность сопряжения в этих полимерах также будем оценивать по величине энергии резонанса, приходящейся на один π -электрон. Однако рассматриваемые олигомеры с одинаковой степенью поликонденсации содержат различное число бензольных колец, которые вносят основной вклад в энергию резонанса (E_R). Поэтому для оценки эффективности сопряжения по цепи необходимо использовать ту часть E_R , которая отражает взаимодействия в цепи молекулы. При расчете энергии резонанса в этом случае из полной «связевой» энергии молекулы вычитали сначала энергию бензольных колец, а затем энергию оставшихся двойных связей.

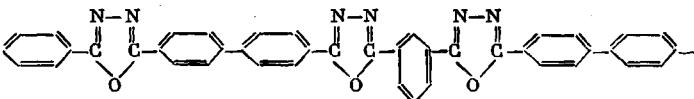
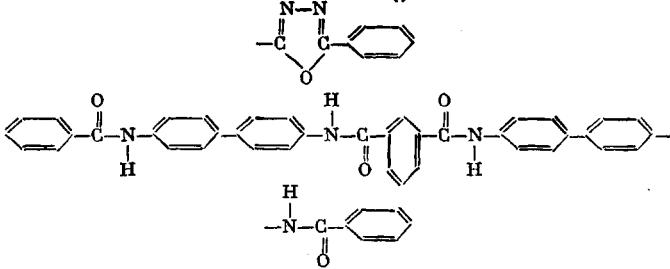
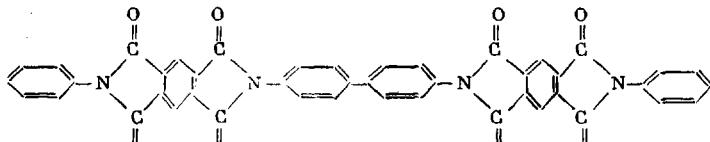
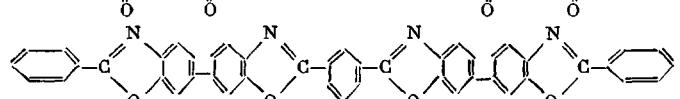
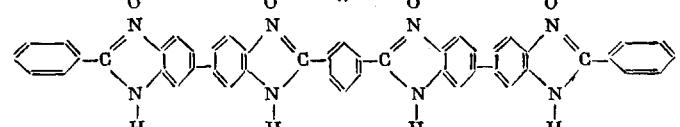
Анализ величин E_R/n (табл. 3) показывает, что исследованные полигетероарилены располагаются в следующий ряд по эффективности сопряжения



Для уточнения ряда по эффективности сопряжения нами были проведены расчеты и по другому варианту метода ППП, предложенному Дьюаром [19]. (Параметры и методика расчета полностью соответствовали [19].) Расчетные данные представлены в табл. 3. Как видно из таблицы

Таблица 3

Результаты экспериментального исследования термической и термоокислительной устойчивости ряда полимеров
и расчетные характеристики соответствующих олигомеров

Модельное соединение	Обозна- чение полимера	E_R/n , эв	$-\epsilon_{\text{вз}}$, эв	E_R/n (вариант Дьюара), эв	$N \cdot 10^{-16} *$, спин/г	Термическая устойчивость		Термоокисли- тельная устойчивость	
						v	α	v	α
	ПОДА	0,088	9,09	0,040	6,0	11	33	2	24
	ПА	0,227	8,73	0,064	6,7	5	9	11	163
	ППИ	0,305	9,17	0,078	12,3	3	5	2	13
	ПБОА	0,300	8,98	0,094	12,8	2	4	4	59
	ПБИА	0,322	8,84	0,098	14,0	1	3	25	265

* N — концентрация парамагнитных центров. v — скорость разложения (в вакууме при 440° ; в атмосфере кислорода при 410°), 10^{-2} моль/осново-моль·мин
 α — степень превращения, рассчитанная по выходу газообразных продуктов за 30 мин., % (вакуум — 440° ; атмосфера кислорода — 410°).

(E_r/n) , эффективность сопряжения убывает в таком порядке

ПБИА > ПБОА > ППИ > ПА > ПОДА,

т. е. практически не отличающимся от предыдущего.

Эффективность сопряжения на опыте можно оценивать по концентрации парамагнитных центров [20]. Из данных табл. 3 видно, что такая последовательность убывания эффективности сопряжения подтверждается и экспериментально.

Кинетические кривые термического разложения полигетероариленов в вакууме при разных температурах приведены на рис. 4, а-в. Скорость

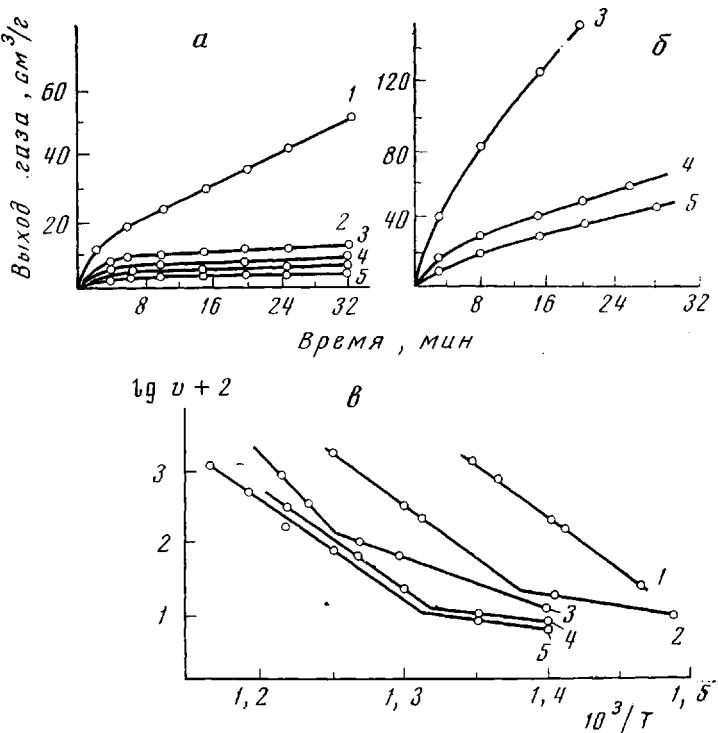


Рис. 4. Кинетические кривые термического разложения в вакууме при 440° (а), 550° (б) и в широком интервале температур полигетероариленов различного строения (в): 1 — ПБОДА; 2 — ПА; 3 — ППИ; 4 — ПБОА и 5 — ПБИА

разложения в вакууме и степень превращения за 30 мин. представлены в табл. 2. Анализ данных показывает, что в такой же ряд располагаются эти полимеры и по термостойкости.

Таким образом, и для полигетероариленов наблюдается хорошая корреляция между скоростью термического разложения и эффективностью сопряжения, оцененной по величине E_r/n (рис. 5).

Термоокислительная устойчивость. Известное обстоятельство о передвижении валентных электронов при окислении органических соединений, отмеченное Уотерсом [21], позволило надеяться на наличие формальной корреляции между склонностью молекулы к окислению и энергией высшей занятой молекулярной орбитали (МО) (ε_{bs}), вычисляемой при квантовохимическом исследовании.

Исходя из рассчитанных энергий высших занятых МО (табл. 1), можно ожидать снижения устойчивости к окислению при введении в цепь

полиамида электронодонорной группы. Устойчивость полимера с электроноакцепторными группами выше в том случае, если они находятся в аминной компоненте.

Из анализа данных экспериментальных исследований термоокислительной устойчивости ароматических полиамидов с гетерогруппами в цепи (рис. 6) следует, что действительно наиболее устойчивыми являются полимеры с электроноакцепторными группами, а наименее устойчивы полимеры с электронодонорными группами. Для повышения стойкости полимеров к термоокислению электроноакцепторные группы лучше вводить в аминную компоненту. Таким образом, экспериментальные данные соответствуют выводам, полученным при анализе энергий высших занятых MO.

В полигетероариленах различных классов также наблюдается соответствие между $\varepsilon_{\text{вз}}$ и их устойчивостью к окислению (табл. 3). Однако здесь корреляция несколько хуже (взаимное расположение ПА и ПБИА не совпадает). Это не случайно, поскольку устойчивость к окислению (как ничто другое) определяется во многом вторичными процессами.

В заключение следует заметить, что предложенные закономерности носят сугубо качественный характер и, возможно, установленные корреляции обусловлены мощными эффектами. Влияние более слабых факторов в рамках такого подхода можно и не обнаружить. Здесь

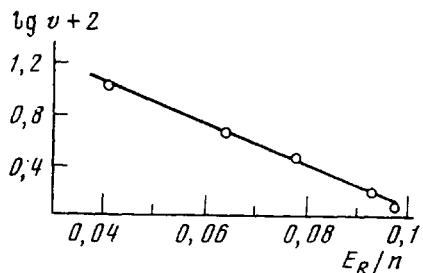


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости термического разложения полигетероариленов от величины E_R/n

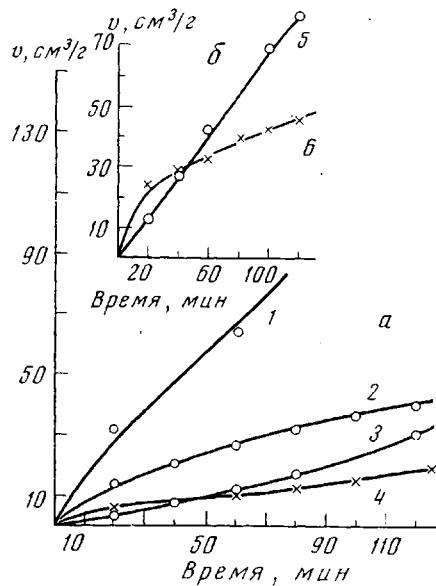


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые термического разложения в кислороде при 340° полимеров с гетерогруппами в аминной (а) и кислотной (б) компонентах:

1 — поли-4,4'-дифенилоксидофталамид; 2 — поли-4,4'-дифенилизофталамид; 3 — поли-4,4'-бензофенонизофталамид; 4 — поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамид; 5 — поли-m-фенилен-4,4'-ди-фенилоксидамид и 6 — поли-m-фенилен-4,4'-бензофенонамид

лучше использовать не электронные характеристики молекулы в целом, а характеристики отдельных связей и радикалов, которые образуются при распаде этих связей. Хорошой иллюстрацией этому служат установленные нами закономерности влияния электронного строения на гидролитическую устойчивость полимеров различного химического строения [4].

Таким образом, современные квантовохимические расчетные методы уже на данном этапе могут быть использованы для качественного предсказания устойчивости полимеров.

Благодарим Г. И. Кагана за помощь при выполнении начальных этапов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., A12, 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., A12, 2270, 1970.
3. В. К. Беляков, И. В. Белякова, С. С. Медведев, А. Ф. Ерин, В. А. Кособуцкий, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A13, 1739, 1971.
4. В. К. Беляков, В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, А. А. Кособуцкая, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., B15, 243, 1973.
5. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, И. В. Белякова, М. В. Козлова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A15, 1483, 1973.
6. В. К. Беляков, И. В. Белякова, М. В. Козлова, П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A15, 2635, 1973.
7. В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, 12, 822, 1971.
8. В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Химия гетероциклич. соед., 9, 1041, 1972.
9. Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Химия гетероциклических соед., 9, 1048, 1972.
10. Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Химия гетероциклических соед., 10, 1396, 1973.
11. N. Mataga, K. Nishimoto, Z. phys. Chem., 13, 140, 1957.
12. K. Nishimoto, L. S. Forster, Theor. Chim. Acta, 4, 155, 1965.
13. Б. А. Вонсяцкий, Ю. Г. Асеев, В. Н. Касаточкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1654.
14. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 662, 1962.
15. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 528, 1968.
16. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., A13, 2298, 1971.
17. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1965, № 5, 375.
18. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.
19. M. J. S. Dewar, A. J. Harget, Proc. Roy. Soc. London, A315, 457, 1970.
20. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., B12, 326, 1970.
21. У. Уотерс, Механизмы окисления органических соединений, «Мир», 1966, стр. 11.