

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541.64 : 536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ В РЯДУ АРОМАТИЧЕСКИХ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

B. V. Коршак, B. A. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко

Методом пиролитической газовой хроматографии изучена сравнительная термостойкость ряда ароматических и азотсодержащих полycиклических соединений, моделирующих звенья и отдельные фрагменты цепи термостойких полимеров. Показано, что введение различных мостиковых групп между фенильными кольцами и нарушение ароматичности циклических систем приводят к понижению термостойкости. Построены ряды термостойкости исследованных соединений и циклов. Установлено, что наиболее термостойкими являются полностью ароматические циклы и конденсированные с бензольным ядром гетероциклы.

Установление взаимосвязи между строением и свойствами полимеров является важнейшей проблемой полимерной химии. Значительное место в этой проблеме занимает изучение зависимости термостойкости полимеров от их химического строения. Однако выводы, полученные при изучении тех или иных химических превращений полимеров, всегда носят «усредненный» характер, поскольку полимеры, как правило, содержат аномальные, т. е. дефектные, звенья различного рода. В связи с этим возникает необходимость изучения термостойкости соединений, моделирующих звенья и отдельные фрагменты макромолекул полимеров. Исследования в этом направлении представляют большое значение для оценки потенциальной термостойкости различных полимерных структур.

Имеющиеся в литературе ограниченные данные о термической устойчивости органических соединений, представляющих интерес в качестве моделей звеньев или отдельных фрагментов цепей полимеров, бывает трудно сравнивать, поскольку эти данные получены часто в различных условиях.

Цель данной работы — исследование термостойкости ряда ароматических и гетероциклических соединений, моделирующих звенья и отдельные фрагменты цепей высокотермостойких и перспективных с точки зрения практического применения полимеров: полифениленов, поли-1,3,4-оксадиазолов, полимидов, полибензоксазолов и полибензоиленбензимидазолов.

Объекты исследования (табл. 1) были синтезированы и идентифицированы в лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС АН СССР и на кафедре химической технологии пластических масс МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Изучение сравнительной термостойкости проводили методом пиролитической газовой хроматографии [1, 2]. Пиролиз осуществляли в атмосфере аргона. Навеска образца 15 мг, время пиролиза при каждой температуре 8 мин.

Из литературных данных известно [3, 4], что термический распад ароматических соединений, не содержащих реакционноспособных групп (COOH , NH_2 и т. п.) и имеющих в молекулах атомы водорода, начинается с отщепления водорода. Термический распад непосредственно самих

Таблица 1

Гемпературы начала разложения исследованных соединений, моделирующих звенья и отдельные фрагменты термостойких полимеров

| Соединения | $T_p, ^\circ\text{C}$ | Продукт пиролиза, определяющий T_p | $T_p, ^\circ\text{C}$ по лит. данным |
|--|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Бензол | 590 | H_2 | 593 [5] |
| Бифенил | 510 | H_2 | 543 [5, 6] |
| Дифенилоксид | 495 | H_2 | 537 [5, 6] |
| <i>n</i> -Терфенил | 490 | H_2 | 527 [5] |
| 1,2-Бензоиленбензимидазол | 490 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| Бензофенон | 485 | H_2 | 481 [5] |
| Бензо- <i>bis</i> -(пирролобензимидазол) * | 480 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| <i>n</i> -Кватерфенил | 460 | H_2 | 494 [5] |
| 1,3,5-Трифенилбензол | 450 | H_2 | 499 [5] |
| <i>m</i> -Терфенил | 450 | H_2 | |
| Нафталин | 450 | H_2 | |
| 1,3,5-Трибифенилилбензол | 445 | H_2 | |
| 1,3,5- <i>Tris</i> -(бифенилдифенилил-4-) бензол (тридекафенилен) | 440–445 | H_2 | |
| Антрацен | 445 | H_2 | |
| Феназин | 445 | H_2 | |
| Ксантон | 445 | H_2 | |
| 2-Фенилбензоксазол | 445 | H_2 | |
| 1,4- <i>Bis</i> -(бензоксазолил-2)бензол | 445 | H_2 | |
| 2,2'-Дифенил-5,5'-дибензоксазоллоксид | 445 | H_2 | |
| 1,2-Перинафтоиленбензимидазол | 440 | H_2 | |
| Дифенилметан | 435 | H_2 | 455 [5, 6] |
| 2,2,3-Трифенилфталиминид | 410 | H_2 | |
| 2-Фенилбензимидазол | 395–400 | H_2 | |
| 2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол | 390–395 | H_2O | |
| N-Фенилфталиминид | 390 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| N,N'-Дифенилпиромеллитимид | 390 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| 2-Фенил-3,3- <i>bis</i> -[4-(бензоксазолил-2)фенил]-фталиминид | 385–390 | H_2 | |
| 1,4- <i>Bis</i> -(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бензол | 385–390 | $\text{H}_2; \text{N}_2$ | |
| 3,3- <i>Bis</i> -[4-(бензоксазолил-2)фенил]фталид | 385–390 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| 3,3-Дифенилфталид | 380–385 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| 3,3- <i>Bis</i> -[4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)фенил]фталид | 385–390 | $\text{N}_2; \text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| N-Фенилнафталиминид | 380 | $\text{CO}_2; \text{H}_2$ | |
| Дифенилтерефталат | 380 | $\text{H}_2; \text{CO}_2$ | |
| Дианилид терефталевой кислоты | 380 | $\text{CO}_2; \text{H}_2$ | |
| N,N'-Дифенилдиимид 1,4,5,8-нафталитетра-карбоновой кислоты | 375 | $\text{CO}_2; \text{H}_2$ | |

* Возможно, смесь изомеров.

углеводородных циклов и гетероциклов сопровождается образованием метана, низших углеводородов, окислов углерода, азота, CN-содержащих соединений и т. п.

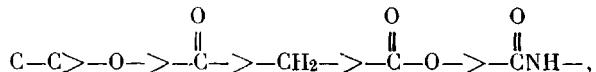
Из табл. 1, в которой представлен ряд исследованных соединений в порядке уменьшения температур начала их разложения, т. е. термостойкости, видно, что наибольшей термостойкостью обладает бензол. Увеличение длины фениленовой цепи приводит к понижению температуры начала разложения T_p . Эти данные согласуются с результатами, полученными Фримэном и сотр. [5], Джонсом и др. [6] для ряда бензолов ($T_p=590^\circ$), *n*-терфенил ($T_p=527^\circ$) и *n*-кватерфенил ($T_p=494^\circ$).

При увеличении длины и разветвленности полифениленовой цепи T_p уменьшается, стремясь к некоторому пределу (табл. 1). Для полифениленов, содержащих 7 и 13 бензольных ядер, T_p практически совпадают (440 – 450°). Понижение T_p с возрастанием молекулярной массы полифе-

нилов, по-видимому, связано с повышением химической активности полисопряженных систем по сравнению с низкомолекулярными аналогами [7].

Конденсированные системы (нафталин и др.) по термической устойчивости мало отличаются от разветвленных полифенилов (табл. 1).

Введение между фенильными кольцами различных мостиковых групп и гетероциклических группировок приводит к заметному понижению термостойкости. Так, в ряду соединений, содержащих «мостиковые» группы между бензольными ядрами, она убывает в ряду:



причем значения T_p составляют для дифенила 510° , дифенилтерефталата 380° и дианилида терефталевой кислоты 350° . Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [8], из которых следует, что введение амидной и сложноэфирной групп между бифенильными радикалами *n*-кватерфенила понижает T_p на $210-220^\circ$.

В ряду исследованных гетероциклических соединений наиболее термостойким является 1,2-бензоиленбензимидазол ($T_p=490^\circ$), уступающий по термостойкости среди исследованных соединений бензолу, бифенилу и дифенилоксиду. Гетероциклические соединения в порядке уменьшения термостойкости располагаются в следующий ряд: 1,2-бензоиленбензимидазол > феназин > ксантон > 2 - фенилбензоксазол > 1,2-перинафтоиленбензимидазол > 2,3,3-трифенилфталиминидин > 2 - фенилбензимидазол > 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол > N - фенилфталиминид > 3,3-дифенилфталид > N-фенилнафталиминид.

Аналогичный ряд термостойкости в основном сохраняется и для модельных соединений, содержащих два и более гетероцикла: бензо-*bis*- (пирролобензимидазола), 1,4-*bis*- (бензоксазолил-2)бензола, 1,4-*bis*- (5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бензола, N,N'-дифенилпиromеллитимида и N,N'-димимида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты.

Однако T_p индивидуальных соединений, как правило, еще не дает достаточного представления о термической устойчивости этих веществ, так как их химические превращения могут приводить либо к образованию систем, термически более устойчивых, чем исходные соединения, либо, наоборот, к разложению исходных веществ. На практике часто наблюдается конкуренция этих двух процессов. Поскольку от этих процессов зависит возможность (или невозможность) практического применения полимерных материалов в условиях воздействия высоких температур, возникает необходимость изучения термической устойчивости главных связей в молекулах. Термическую устойчивость циклических группировок мы попытались оценить по началу выделения ряда газообразных продуктов, образующихся при распаде главных связей в циклах.

Как видно из табл. 2, распад бензольных ядер с выделением метана происходит в области $490-600^\circ$: для бензола — при $595-600^\circ$, а в случае замещенных бензольных колец — при более низкой температуре. Среди исследованных гетероциклических группировок (табл. 2) бензоксазольная распадается при более высоких температурах ($590-600^\circ$), чем остальные. Гетероциклы, содержащие карбонильную группу (лактамная связь в бензоиленбензимидазолах, 2,3,3-трифенилфталиминиде) и имидные циклы, начинают интенсивно разлагаться с выделением окиси углерода в области 500° . Исключение составляют N-фенилфталиминид и N-фенилнафталиминид, для которых отщепление CO наблюдается лишь выше 550° . Однако выделение двуокиси углерода у соединений, содержащих имидные циклы, наблюдается при $\sim 400^\circ$. Очевидно, выделение CO₂ происходит в результате имид-изомидной перегруппировки с последующим разложением изомидной структуры [4, 9-12].

1,3,4-Оксадиазольный цикл распадается у 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола при 450° , в случае других исследованных соединений — ниже 400° .

Таблица 2

Температуры начала выделения газообразных продуктов при распаде циклов соединений, моделирующих звенья и отдельные фрагменты термостойких полимеров

| Соединения | Температуры (°C) начала выделения летучих продуктов | | | |
|--|---|-------|-----------------|----------------|
| | CH ₄ | CO | CO ₂ | N ₂ |
| Бензол | 595–600 | — | — | — |
| 2-Фенилбензоксазол | 590 | 600 * | — | — |
| 1,4-Бис-(бензоксазолил-2) бензол | 590 | 600 * | — | — |
| Бифенил | 555 | — | — | — |
| Дифенилоксид | 540 | — | — | — |
| 2,2'-Дифенил-5,5'-дибензоксазолилоксид | 540 | 600 | — | — |
| Нафталин | 530 | — | — | — |
| n-Терфенил | 520 | — | — | — |
| Антрацен | 510–515 | — | — | — |
| Ксантон | 510 | 600 * | — | — |
| Бензофенон | 510–515 | — | — | — |
| 1,2-Перинафтоиленбензимидазол | 500 | 600 * | — | — |
| 1,3,5-Трифенилбензол | 495–500 | — | — | — |
| 1,3,5-Трибифенилилбензо- ^a | 495–500 | — | — | — |
| Тридекафенилен | 495–500 | — | — | — |
| m-Терфенил | 495 | — | — | — |
| 1,2-Бензоиленбензимидазол | — | 490 * | — | — |
| Бензо-бис-(пирролобензимидазол) | — | 485 * | — | — |
| 2,3,3-Трифенилфталимидин | 490 | 490 * | — | — |
| 2-Фенил-3,3-бис-[(4-бензоксазолил-2)фе- нил]фталимидин | — | 490 * | — | — |
| 2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол | — | 550 | 450 | 450 * |
| N-Фенилфталимид | — | 550 | 390 * | — |
| N,N'-Дифенилпиромеллитимид | — | 490 | 390 * | — |
| 3,3-Дифенилфталид | 530 | — | 385–390 | — |
| Бис-1,4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бен- зол | 500 | — | 385 | 390 * |
| 3,3-Бис-[4-(бензоксазолил-2)фенил]фталид | 500 | — | 385–390 * | — |
| 3,3-Бис-[4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)- фенил]фталид | 500 | — | 385–390 * | — |
| N-Фенилнафталимида | 500 | 550 | 380 * | — |
| N,N'-Дифенилдиимида | 500 | 490 | 375 * | — |
| 1,4,5,8-нафтилатетракарбоновой кислоты | 500 | — | — | — |

* Температуры начала разложения гетероциклов.

Данные табл. 2 позволяют расположить азотсодержащие гетероциклы в ряду исследованных соединений по убыванию термостойкости следующим образом: бензоксазольный > бензоиленбензимидазольный > 1,3,4-оксадиазольный > имидный.

Как известно, большинство ароматических гетероциклических полимеров, обладая высокой термостойкостью, нерастворимы, что затрудняет их переработку в изделия. Введение в макромолекулы таких полимеров (полимииды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полибензоксазолы и т. д.) объемистых карбовых группировок приводит к значительному улучшению растворимости. В данной работе на ряде модельных соединений мы попытались оценить влияние таких группировок на термостойкость.

Как видно из полученных результатов (табл. 2), наличие в молекулах исследованных ароматических и гетероциклических соединений таких объемистых полярных группировок, как дифенилфталидная и N-фенилфталимидиновая в случае бис-бензоксазолов приводит к существенному понижению термостойкости, причем разрушение главных связей в молекулах, содержащих дифенилфталидную группировку, наступает при более низкой температуре (385–390°), чем в молекулах с N-фенилфталимидиновой группировкой (490°); в случае бис-1,3,4-оксадиазолов понижения тер-

мостойкости не наблюдается, поскольку 1,3,4-оксациазольный цикл разрушается при 385–390°.

Очевидно, что при синтезе кардовых полимеров следует учитывать сравнительную термостойкость кардовых группировок и других элементов структуры полимерной цепи.

Таким образом, наиболее термостойкими являются полностью ароматические циклы и конденсированные с бензольным ядром гетероциклы; нарушение ароматичности системы приводит к уменьшению термической устойчивости.

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

Поступила в редакцию
27 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Коршак, K. K. Мозгова, D. Г. Вальковский, B. A. Хомутов, Авт. свид. 352214, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 28.*
 2. *D. Г. Вальковский, B. B. Коршак, B. A. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, K. K. Мозгова, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.*
 3. *J. Madisson, R. M. Roberts, Industr. and Engng Chem., 50, 227, 1958.*
 4. *A. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 2309, 1971.*
 5. *I. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Taylor, SPE Trans., 5, 75, 1965.*
 6. *J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.*
 7. *A. A. Берлин, B. A. Григоровская, B. K. Скачкова, B. E. Скурат, Высокомолек. соед., A10, 1578, 1968.*
 8. *D. Sheehan, A. P. Bentz, J. C. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., 6, 47, 1962.*
 9. *F. P. Gay, C. E. Berr, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1935, 1968.*
 10. *П. Н. Грибкова, B. B. Роде, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, B. B. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 220, 1970.*
 11. *D. P. Bishop, D. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 14, 354, 1970.*
 12. *T. H. Johnston, C. A. Gaylin, J. Macromolec. Sci., A3, 1161, 1969.*
-