

УДК 541(64+127) : 542.943

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

*А. Б. Березина, И. А. Серенкова, Г. М. Цейтлин,  
Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак*

Исследовано окисление семи полимеров, содержащих пиromеллитдиимидные, бензоксазольные и некоторые другие группы в мономерном звене, при 260–420° и полипиromеллитимида при 375–470°. Обсуждены некоторые закономерности процесса и связь между структурой полимера и устойчивостью его к окислению.

Способность полимера противостоять действию кислорода при высоких температурах определяется реакционной способностью отдельных звеньев его макромолекул, их влиянием друг на друга и характером взаимного расположения макромолекул в полимерном веществе. Последнее определяет растворимость кислорода и степень подвижности того или другого звена и его фрагмента, необходимую для протекания химической реакции. Для учета роли отдельных факторов в реакционной способности полимерного вещества в целом авторы исследовали кинетику окисления ряда полимеров и сополимеров, содержащих одинаковые или близкие по структуре звенья, в сопоставимых условиях.

В работе исследовано окисление полимеров, содержащих в составе мономерного звена 2,5- или 2,6-бензоксазольные группы, 1,3- и 1,4-фениленовые группы, метиленовые и пиromеллитдиимидные группы, при температурах, лежащих в интервале 270–480° (области температур, в которых исследованы отдельные полимеры, определялись возможностями надежного измерения скоростей поглощения кислорода). Структурные формулы исследованных полимеров приведены в таблице, характеристики и методы их синтеза были описаны ранее [1, 2].

Окисление проводили в специальной установке для изучения высокотемпературного окисления полимеров [3], снабженной приспособлением для циркуляции кислорода и вымораживания летучих продуктов окисления [4].

Эксперименты показали, что полимеры, содержащие метиленовые фрагменты в главной цепи, окисляются при 320–380° со скоростями, в 3–7 раз превышающими скорость окисления наиболее легкоокисляющегося полимера, не содержащего алифатических групп.

Кинетические кривые окисления полимера I, содержащего метиленовые группы, приведены на рис. 1. Горизонтальной линией обозначено изменение давления, соответствующее поглощению 1 моля O<sub>2</sub> на 1 мономерное звено полимера. Из рисунка видно, что при 260–290° процесс протекает по закону первого порядка по кислороду, при 300° реакция становится автокатализитической, а при дальнейшем повышении температуры автокаталитиче-

**Полимеры и кинетические параметры их высокотемпературного окисления**

Условное обозначение полимера	Структура мономерного звена (—П— —пиромеллитдимидная группа)	$\eta_{\text{пр}}^*$ дл/г	Интервал температур, °C	$A^{**}$ , моль/кг. сек.тор	$E_a$ , ккал/моль
I		1,22	260—300 320—365 260—300	$5,7 \cdot 10^8$ $7,0 \cdot 10^6$ $7,5 \cdot 10^5$	30,4 24,7 22,5
II		1,34	320—365	$6,5 \cdot 10^6$	25,0
III	Сополимер I и II, (соотношение звеньев 1 : 1)	1,54	320—365	$2,5 \cdot 10^6$	23,8
IV		0,60	340—440	$4,3 \cdot 10$	10,2
V		1,00	320—420	32,0	12,0
VI	Сополимер IV и V (соотношение звеньев 1 : 1)	0,62	340—420	71,0	13,5
VII		0,60	310—350 350—420	$3,9 \cdot 10^2$ $8,7 \cdot 10^{10}$	16,0 39,6
VIII		0,60	375—420 420—470	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^8$	4,5 36,4

\* Серная кислота, 20°; \*\* предэкспоненциальный множитель.

метиленовые группы. При 350° скорость поглощения O<sub>2</sub> в момент, отвечающий израсходованию 1 моля кислорода/г-экв мономерных групп (что было достаточно для превращения всех групп —CH<sub>2</sub>— в —CO—), составляет ~25% от ее максимального значения.

Начальные скорости окисления гомополимеров I и II, содержащих в своем составе метиленовые группы, различаются в ~1,5 раза (рис. 2) и линейно растут с давлением кислорода в интервале 0—150 тор. При более высоких давлениях рост скорости замедляется.

Переход от гомополимеров I и II к сополимеру, содержащему равные количества фрагментов I и II, приводит к некоторому снижению скорости окисления не только по сравнению со среднеарифметическим значением скоростей окисления гомополимеров, но и по сравнению с более стабильным полимером I.

Из рис. 3, где значения начальных скоростей окисления полимеров, деленные на давление кислорода, приведены в координатах закона Аррениуса, видно, что при окислении полимеров I и II этот закон соблюдается лишь ниже 300 и выше 320°.

При окислении полимера IV, не содержащего алифатических групп, также имеют место заметные отклонения от закона первого порядка, связанные с изменениями свойств окисляющегося вещества. Скорость окисления полимера IV снижается более сильно в начальной стадии окисления, когда расходуется всего несколько процентов мономерных звеньев полиме-

ра IV (рис. 4, а). Начальная скорость окисления полимера IV прямо пропорциональна давлению  $O_2$  (рис. 2, кривая 6), а энергия активации сравнительно невелика ( $10,2 \text{ ккал/моль}$ ).

Полимер V по всем параметрам напоминает полимер IV. Сополимер VI, содержащий равные концентрации звеньев IV и V, близок по скорости

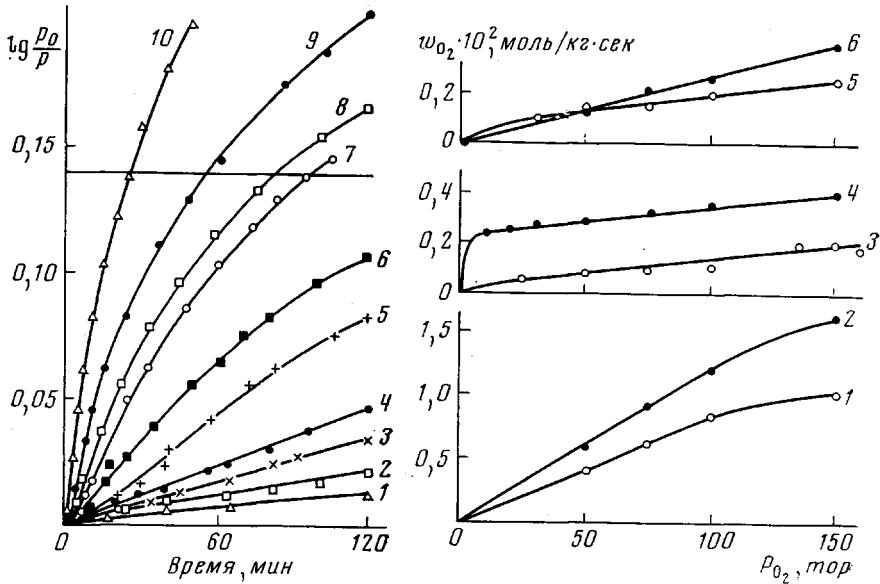


Рис. 1

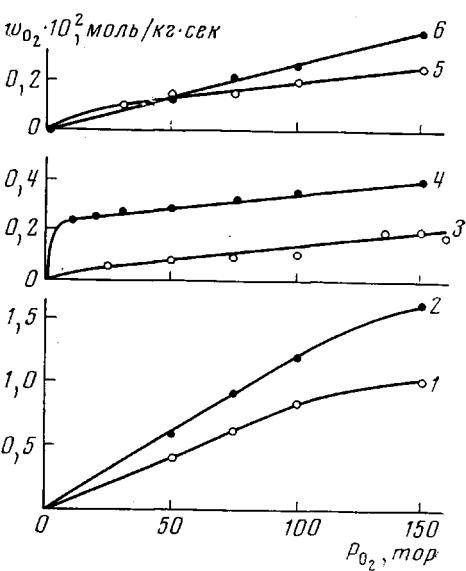


Рис. 2

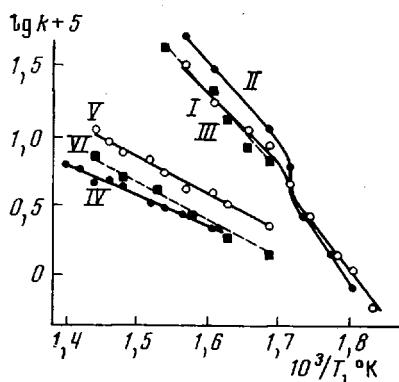


Рис. 3

Рис. 1. Изменение давления  $O_2$  в ходе окисления полимера I  
Температура, °С: 260 (1), 270 (2), 280 (3), 290 (4), 300 (5), 310 (6), 320 (7),  
330 (8), 350 (9) и 365 (10);  
 $P_{O_2} = 150 \text{ тор}$

Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления от давления кислорода для полимеров I (1), II (2), V (3), VII (4), VIII (5) и IV (6) при 350 (1, 2), 385 (3, 4), 450 (5) и 430° (6)

Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от обратной температуры при окислении полимеров I–VI

окисления к более стабильному гомополимеру IV (рис. 3). Таким образом, переход от гомополимера к сополимеру и в этом случае не приводит к заметному снижению стабильности к действию кислорода.

Наиболее устойчивым среди изученных полибензоксазолимидов является гомополимер VII. Кинетические кривые поглощения кислорода этим полимером трансформируются в прямые линии в координатах закона первого порядка до значительных степеней превращения (рис. 4, б), при которых на 1 г-экв мономерных звеньев расходуется более 0,5 моля кислорода. Отсутствие отклонений от первого порядка можно объяснить тем, что фактический расход мономерных звеньев невелик, процесс сопровождается глубокой деструкцией окисляющихся фрагментов и поэтому требует несколько молекул кислорода на каждое окислившееся звено.

Зависимость скорости окисления гомополимера VII от давления  $O_2$  (рис. 2; кривая 4) в интервале 10–150 тор хорошо описывается формулой

$$w_0 a + b p \quad (1)$$

с относительно высоким значением  $a$  при  $385^\circ$  ( $a = 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг·сек и  $b = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·сек·тор, т. е. в интервале от 10 до 150 тор скорость окисления возрастает в 1,5 раза). Небольшие отклонения от прямой про-

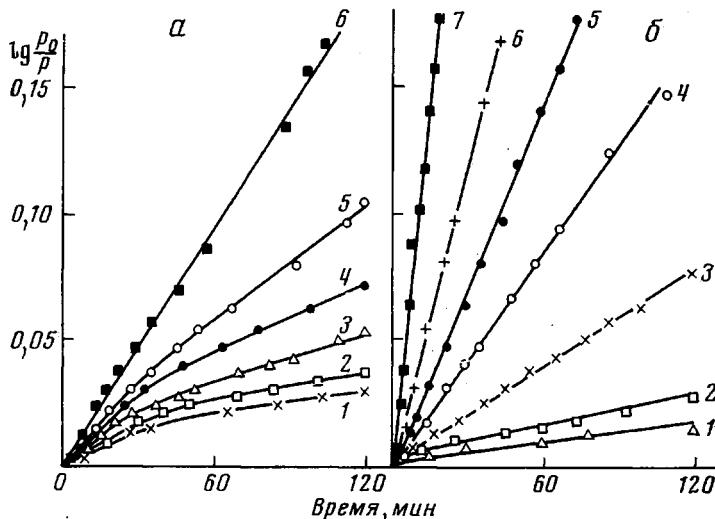


Рис. 4. Изменение давления  $O_2$  в ходе окисления полимеров IV (a) и VII (b)

Температура,  $^\circ\text{C}$ : a — 340 (1), 365 (2), 385 (3), 400 (4), 420 (5) и 440 (6);  
б — 310 (1), 330 (2), 360 (3), 375 (4), 390 (5), 400 (6) и 420 (7);  
 $P_{O_2} = 150$  тор

порциональности между скоростью и давлением кислорода наблюдаются также при окислении полииамида VIII (рис. 2).

Полимеры VII и VIII характеризуются наиболее низкими скоростями поглощения кислорода среди всех полимеров, исследованных в настоящей работе, полимер VIII, характеризуется самой низкой эффективной энергией активации (4,5 ккал/моль в интервале температур 375–420°) (рис. 5). При некоторой температуре, равной 350° для полимера VII и 420° для полимера VIII, рост скоростей окисления с температурой резко возрастает, а эффективная энергия активации становится равной 39,6 ккал/моль в случае полимера VII и 36,4 ккал/моль в случае VIII.

Таким образом, наши исследования подтвердили сделанный ранее [5] вывод о большей стабильности полимеров, не содержащих алифатических групп.

Полимеры IV и VII содержат одни и те же фрагменты и различаются лишь относительным расположением этих групп: в полимере IV бензоксазольная группа находится в боковой цепи, а в VII — в главной. Значительно большая стабильность полимера VII свидетельствует о большей стабильности групп, находящихся в главной цепи. Аналогично, большая легкость

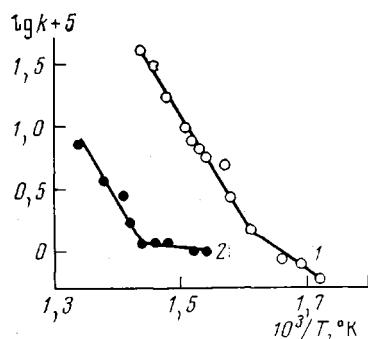


Рис. 5. Зависимость  $\lg k$  от обратной температуры при окислении полимеров VII (1) и VIII (2)

окисления флуореновой группы, образующей боковую «подвеску», объясняет меньшую устойчивость полимера V по сравнению с полимером VII.

При окислении полимеров IV–VI скорость поглощения кислорода резко снижается после того, как на одно мономерное звено полимера поглотилось 0,13; 0,24 и 0,15 моля  $O_2$  соответственно. Это явление можно объяснить либо наличием некоторой концентрации незациклизованных звеньев полимера (очевидно, не совпадающей с приведенными значениями глубин окисления, отвечающих моменту замедления), либо, что более вероятно, физическими дефектами полимерного вещества: наличием в полимере некоторой концентрации участков, в которых полимерные цепи подверглись сильной деформации под влиянием окружающего их вещества.

Как видно из рис. 3 и 5, в исследованном температурном интервале имеются участки нарушения закона Аррениуса, свидетельствующие об изменении механизма окисления и делающие невозможной экстраполяцию данных об устойчивости полимера на другие температуры.

В работе было исследовано также окисление низкомолекулярных моделей полимеров I и VII. Оказалось, что скорости окисления обеих моделей значительно выше скоростей окисления соответствующих полимеров: полимер I при  $280^\circ$  окисляется в 4 раза медленнее своей модели ( $w_{O_2}=0,65 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг·сек·тор соответственно), а полимер VII при  $320^\circ$  – в 6 раз ( $w_{O_2}=0,49 \cdot 10^{-3}$  и  $2,92 \cdot 10^{-3}$  моль/кг·сек·тор соответственно). Вычисленные из температурной зависимости скорости окисления модельных соединений значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей равны: для модели I  $E=47$  ккал/моль,  $A=1 \cdot 10^{16}$  моль/кг·сек·тор, для модели VII – 13 ккал/моль и  $1,46 \cdot 10^2$  моль/кг·сек·тор соответственно.

Увеличение скорости окисления при переходе от полимеров к низкомолекулярным моделям нельзя объяснить небольшим различием в числе атомов водорода, связанных с бензольными ядрами. Следовательно, значительный вклад в стабильность полимера вносит взаимодействие мономерного звена с макромолекулой и окружающим веществом.

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

Поступила в редакцию  
21 IV. 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар, Я. С. Выгодский, В. Д. Воробьев, Л. И. Чудина, Авт. свид. 360353, 1970, Бюлл. изобретений, 1972, № 36.
2. Н. А. Адррова, В. Н. Багал, А. М. Дубнова, И. Я. Квитко, М. М. Когон, Н. П. Кузнецова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., Б15, 509, 1973.
3. Б. А. Громов, В. В. Едемская, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
4. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А15, 1959, 1973.
5. И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б16, 493, 1974.