

УДК 541.(64+11):542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

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

Исследованы процессы термоокислительной деструкции полифенилхиноксалинов (ПФХ) различного строения в диапазоне температур 300–500°. Показано, что общая термическая устойчивость ПФХ в присутствии кислорода снижается за счет легкости протекания реакции взаимодействия азота хиноксалинового цикла с кислородом. Установлено, что первой стадией разложения полимеров в присутствии кислорода является стадия образования моно- или ди-N-окисей, разложение которых приводит к окислению ароматических фрагментов макромолекул полимера.

В литературе имеются сведения, касающиеся вопросов термоокислительного старения полифенилхиноксалинов (ПФХ) [1, 2], однако к настоящему времени еще не сложилось мнения о природе протекающих при этом реакций.

Настоящая работа посвящена детальному анализу процессов термоокислительной деструкции ПФХ различного строения.

Объектами исследования служили поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалин) (ПФХ-I) и поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-бис-(3-фенилхиноксалин) (ПФХ-II), а также модельные соединения — 2,3-дифенилхиноксалин (М-I) и ди-N-окись-2,3-дифенилхиноксалин (М-II).

Синтез полимеров осуществляли по ранее описанной методике [3]. Модельные соединения синтезировали по методикам [4, 5].

Изучение процессов термоокислительной деструкции полимеров проводили в среде кислорода на пленках толщиной 30–40 мкм в запаянных ампулах в диапазоне температур 250–500° в течение 1 часа нагревания при каждой температуре с последующим анализом газообразных продуктов разложения на хроматографе. Количество кислорода составляло величину порядка 2,5 молей на элементарное звено полимера.

Ранее было показано, что ПФХ обладают высокой термической устойчивостью [1, 2, 4] и заметные количества продуктов разложения полимеров в вакууме появляются только при температурах выше 475–500° [4].

Исследование процессов термоокислительной деструкции показало, что начало разложения ПФХ в присутствии кислорода обнаруживается при более низких температурах.

Для количественной оценки процессов окисления ПФХ термоокислительную деструкцию полимеров проводили в изотермических условиях нагревания в среде чистого кислорода, что позволило определить количество поглощенного кислорода наряду с продуктами разложения полимеров.

Как видно из полученных данных (табл. 1), поглощение кислорода полимерами начинается при температурах 250 и 300° для ПФХ-I и ПФХ-II соответственно. Одновременно при этих же температурах обна-

Таблица 1

Состав продуктов разложения ПФХ при термоокислительной деструкции

T, °C	Количество поглощенного O ₂	Количество O ₂ , выделившегося в виде окислов углерода	Количество O ₂ , связанного полимером	CO ₂	CO	H ₂
моль/осново-моль						
ПФХ-І						
250	0,023	Следы	0,023	Следы	—	—
300	0,127	0,056	0,071	0,056	Следы	Следы
350	0,551	0,388	0,163	0,326	0,124	Следы
400	1,985	1,169	0,816	0,890	0,558	0,003
450	2,946	1,557	1,389	1,065	0,984	0,007
500	2,986	1,957	1,029	1,242	1,430	0,020
ПФХ-ІІ						
300	0,010	Следы	0,010	Следы	—	—
350	0,050	0,039	0,041	0,039	Следы	Следы
400	0,556	0,279	0,277	0,227	0,103	Следы
450	2,737	1,429	1,308	1,060	0,739	0,007
500	2,810	1,817	0,993	1,220	1,195	0,016

руженю начало образования продуктов окисления, основную массу которых составляют окислы углерода.

В интервале температур 400–500° происходит наиболее интенсивное поглощение кислорода полимерами наряду с увеличением скорости их разложения (рис. 1). Сопоставление данных (табл. 1, рис. 1) позволяет заключить, что количество кислорода, поглощенного полимером, несколько больше количества кислорода, выделившегося в виде окислов углерода. Эта разница составляет величину порядка 1,0–1,3 моля кислорода на моль структурной единицы полимера. Следовательно, часть кислорода поглощается полимером необратимо. Действительно, при исследовании элементного состава полимера II, не содержащего кислорода в своей исходной структуре, в остатках полимера после термоокисления были обнаружены заметные количества кислорода. Так, например, полимерный остаток ПФХ-II после термоокисления при 450° содержит 3% кислорода.

С целью исключения влияния дефектных структур макромолекулярной цепи полимеров на термоокислительную устойчивость ПФХ, процессы термической деструкции в присутствии кислорода были изучены на простейшем соединении M-I, моделирующем основные фрагменты полимерной цепи.

В результате этого исследования была установлена та же температурная область поглощения кислорода и образования продуктов окисления, что и в полимерах (табл. 2).

Поглощение кислорода модельным соединением начинается при температуре 300°, однако следует отметить, что образование окислов углерода не обнаруживается вплоть до 375° (рис. 2).

Наиболее интенсивное поглощение кислорода и образование продуктов окисления модельным соединением лежит в области температур 400–500°. Так же как и в полимерах, при окислении M-I наблюдается необратимое поглощение кислорода (табл. 2).

На основании вышеизложенного можно заключить, что взаимодействие макромолекулярной цепи ПФХ с кислородом предшествует началу их термического разложения.

Из литературных данных известно, что окисление соединений, содержащих хиноксалиновый цикл, может происходить с образованиемmono- или ди-N-окисей [5–7].

Исходя из этого, при изучении термоокислительной деструкции ПФХ было высказано предположение о том, что процесс термоокисления поли-

меров протекает через стадию образования N-окисей. С целью проверки этого предположения было исследовано термическое разложение модельного соединения M-II как в вакууме, так и в среде чистого кислорода в диапазоне температур 200–500°.

При изучении термической деструкции ди-N-окиси в вакууме было найдено, что заметные количества газообразных продуктов разложения

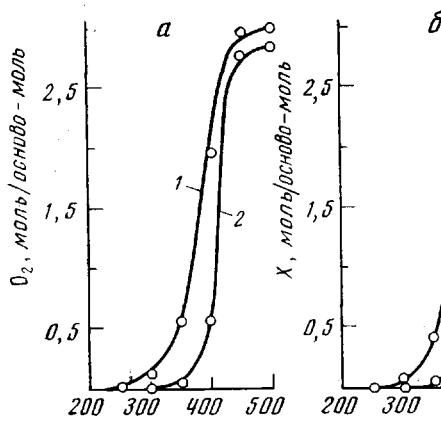


Рис. 1

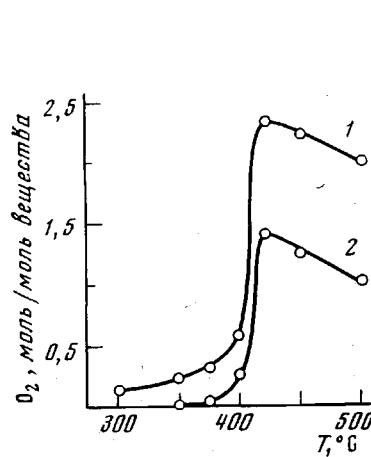


Рис. 2

Рис. 1. Поглощение кислорода O_2 (а) и выделение окислов углерода X (б) в зависимости от температуры деструкции ПФХ-I (1) и ПФХ-II (2)

Рис. 2. Количество кислорода, поглощенного (1) и выделившегося в виде окислов углерода (2) при термоокислительной деструкции М-I в зависимости от температуры нагревания

появляются уже при температуре 200° в отличие от M-I, разложение которого начинается выше температуры 450° (табл. 2).

Следует также отметить, что если при термической деструкции M-I водород и бензол являются первыми и практически основными продуктами распада в интервале температур 450–500°, то в случае его ди-N-окиси в аналогичных условиях образуются окислы углерода, а также небольшое количество кислорода (табл. 2).

По всей вероятности, координационно связанный с азотом хинокалинового цикла кислород способствует легкости протекания реакции окисления ароматических фрагментов, о чем свидетельствует наличие окислов углерода в продуктах термического разложения N-окиси.

С повышением температуры деструкции скорость разложения ди-N-окиси несколько увеличивается, однако количество окислов углерода не превышает 0,4 моля на моль вещества. Очевидно, наличие одного моля кислорода в структуре соединения не приводит к глубокому окислению ароматических фрагментов (рис. 3).

Несколько иная картина наблюдается при термической деструкции ди-N-окиси в присутствии кислорода. Как видно из рис. 3 (кривая 2), окислы углерода при термоокислении появляются при той же температуре, что и при термоловизе в вакууме (200°), однако с повышением температуры деструкции их количество значительно возрастает и достигает величины порядка 2,5 молей, т. е. совершенно очевидно, что в среде чистого кислорода происходит более глубокое окисление ди-N-окиси. Однако следует заметить, что начало поглощения кислорода наблюдается лишь при температурах выше 300° и количество поглощенного кислорода соответствует количеству кислорода, выделившегося в виде окислов углерода (табл. 2).

При сравнении экспериментальных данных по термическому окислению M-I и M-II (рис. 4) оказалось, что окисление ди-N-окиси проходит более интенсивно и глубоко, однако поглощение кислорода раньше обнаруживается у M-I (табл. 2), при этом следует отметить, что окислы углерода появляются только при температуре 375° (рис. 2).

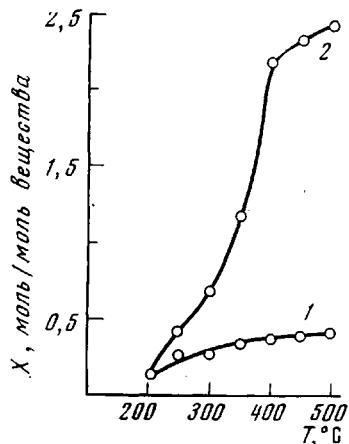


Рис. 3

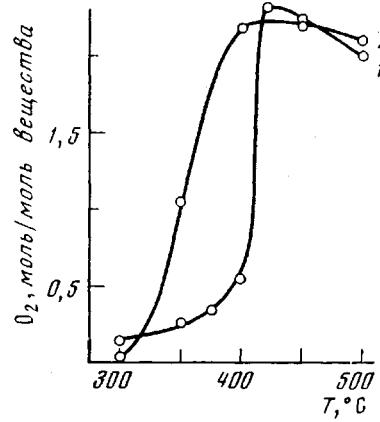


Рис. 4

Рис. 3. Количество окислов углерода X при деструкции M-II в вакууме (1) и в присутствии кислорода (2) в зависимости от температуры нагревания

Рис. 4. Количество поглощенного кислорода O_2 при термоокислительной деструкции M-I (1) и M-II (2) в зависимости от температуры нагревания

Эти результаты свидетельствуют о том, что первой стадией процесса термоокислительной деструкции является стадия взаимодействия кислорода с хиноксалиновыми фрагментами, приводящая, по-видимому, к образованию N-окисей.

Таблица 2

Состав продуктов разложения M-I и M-II

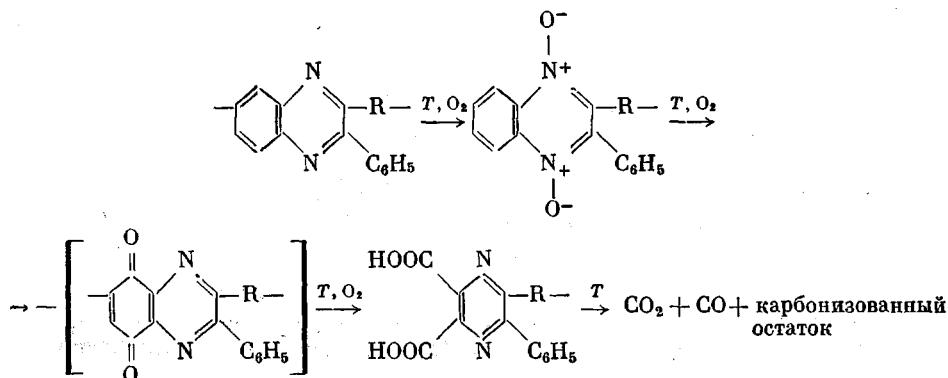
T, °C	Условия проведения деструкции *	Количество поглощенного O_2	Количество O_2 , выделившегося в виде окислов углерода	CO_2	CO	H_2	O_2
молль/моль вещества							
M-I							
300	б	0,163	—	—	—	—	—
350	б	0,250	—	—	—	—	—
400	б	0,562	0,247	0,203	0,087	Следы	—
450	б	2,229	1,266	0,972	0,587	Следы	—
500	б	2,001	1,007	0,649	0,715	0,005	—
M-II							
200	а	—	0,124	0,117	0,013	—	0,011
	б	—	0,135	0,129	0,010	—	—
250	а	—	0,257	0,235	0,044	—	0,010
	б	—	0,410	0,378	0,064	—	—
300	а	—	0,250	0,232	0,035	—	—
	б	0,019	0,635	0,565	0,125	—	0,009
350	а	—	0,326	0,296	0,060	—	0,009
	б	1,078	1,065	0,935	0,250	—	—
400	а	—	0,325	0,292	0,065	Следы	0,005
	б	2,212	1,905	1,615	0,574	Следы	—
450	а	—	0,368	0,294	0,147	0,739	0,007
	б	2,113	1,970	1,488	0,959	0,011	—

* а — в вакууме; б — в среде кислорода.

Образование N-окиси в процессе термоокисления подтверждается исследованием остатков модельного соединения M-I методом ИК-спектроскопии.

В спектрах M-I, прогретого при 350° в течение 1 часа в присутствии кислорода, обнаруживается полоса поглощения в области 1270 cm^{-1} , характерная для связи N→O [8]. Кроме этого, в спектрах термолизованного остатка модельного соединения I проявляется полоса поглощения в области 1635 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям хиноидной структуры [9].

Таким образом, на основании экспериментальных данных предположительная схема термоокислительной деструкции ПФХ в самом общем виде может быть представлена следующим образом:



Первой стадией процесса окисления ПФХ, по всей вероятности, является стадия образования моно- или ди-N-окисей, разложение которых способствует окислению ароматических фрагментов макромолекулы. Причем окисление ароматических фрагментов, по-видимому, протекает через стадию образования хиноидных структур, дальнейшее окисление и распад которых приводит к образованию пиразиндикарбоновых кислот; при декарбоксилировании последних происходит выделение окислов углерода.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1107, 1970.
2. J. M. Augl, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2403, 1972.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолек. соед., А16, 1770, 1974.
4. В. В. Коршак, С.С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, И. В. Власова, А. М. Берлин, Е. С. Кронгауз, Высокомолек. соед., А17, 2407, 1975.
5. Ю. С. Разум, Н. Н. Лисовская, Ж. общ. химии, 29, 228, 1959.
6. S. Maffei, Gazz. Chim. Ital., 76, 283, 1946.
7. J. K. Landquist, J. Chem. Soc., 1953, 2816, 2822.
8. G. Costa, P. Blasina, G. Sartori, Z. phys. Chem., 7, 123, 1956.
9. D. Hadzi, H. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5460, 1951.