

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1978

Том (A) XX

№ 4

УДК 541.64:536.4

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

*Гурьянова В. В., Анненкова Н. Г., Новоторцева Т. Н.,
Блюменфельд А. Б., Баранова В. А., Малюкова Ф. Ш.,
Шестернина Л. А., Коварская Б. М.*

Показано, что введение различных классов фосфорсодержащих соединений замедляет термоокислительную деструкцию полиимидов, полибензоксазолов и их модельных соединений, уменьшает потерю веса образцов и выделение летучих продуктов деструкции. Количество гель-фракции, образующееся в процессе окисления стабилизированных полимеров, выше, чем при окислении нестабилизированных образцов, что свидетельствует об образовании в полимере сетчатой структуры, более стабильной в условиях термоокисления. В процессе окисления стабилизированного полибензоксазола практически весь фосфор остается в твердом остатке полимера после деструкции. По соотношению гель- и золь-фракций в рамках теории Чарлзби рассчитаны некоторые параметры сетчатой структуры полибензоксазолов и полиимидов. Изучена реакционная способность фосфорсодержащих стабилизаторов по отношению к перекисным радикалам модельных соединений.

Наряду с многочисленными работами по поиску новых полимерных структур, обладающих максимально возможной термической устойчивостью, начали проводиться исследования по повышению термической стабильности уже имеющихся термостойких полимеров за счет введения в них стабилизирующих добавок. Было предложено вводить в полимеры соединения с системой сопряжения [1, 2] и фталоцианины металлов [3]. Эффективность этих добавок оказалась невысокой, они плохо совмещались с полимером. Ранее сообщалось об использовании галоидных солей металлов (Cu, Na, Cd) [4, 5], а также о модификации термостойких полимеров, в частности, полиимидов введением в цепь галогенсодержащих фрагментов, как о методе повышения их термической стабильности [6, 7]. По результатам кратковременных испытаний эффективность последнего способа стабилизации довольно высока, однако данных о возможности применения его в условиях эксплуатации материалов приведено не было.

Другим направлением высокотемпературной стабилизации является введение металлсодержащих органических соединений, способных распадаться при температурах деструкции полимеров с выделением атомарных металлов непосредственно в матрице полимера [8, 9]. Выделившиеся металлы, активно взаимодействуя с кислородом, диффундирующими в полимер, препятствуют протеканию окислительных процессов. На примере полисилоксановых каучуков была подтверждена высокая эффективность такого способа стабилизации, однако экспериментальных данных по стабилизации полигетероариленов опубликовано не было. В последнее время обнаружено стабилизирующее действие фосфорсодержащих соединений при введении их в полигетероарилены, в частности, полиимиды, полибензоксазолы [10–16]. Так, эфиры, амиды и соли фосфористой и фосфорной кислот, производные циклофосфазана, а также сама

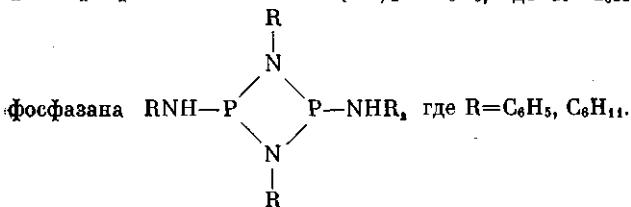
ортофосфорная кислота в концентрациях от 0,5 до 5% значительно замедляют потерю в весе этих полимеров, уменьшают выделение летучих продуктов деструкции в интервале 300—450°, способствуют сохранению физико-механических свойств при длительном термостарении образцов.

Настоящая работа посвящена более подробному изучению стабилизирующего влияния фосфорорганических соединений с целью выяснения механизма их действия.

Объектами исследования являлись полиимид на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПИ) и полибензоксазол на основе изофталилхлорида и 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (ПБО) в виде пленок толщиной 15—20 мкм.

N-Фенилфталымид ($T_{пл}=205^{\circ}$) (ФИ) очищали возгонкой, а бис-(2-фенилбензоксазол) метан (БО) — перекристаллизацией из бензола ($T_{пл}=194-195^{\circ}$).

В качестве стабилизаторов были выбраны следующие фосфорсодержащие соединения: эфиры и эфироамиды фосфорной кислоты $(RO)_x(RNH)_{3-x}P=O$, где $x=0-3$; $R=H, C_6H_5, C_6H_{11}, C_{10}H_7, C_6H_4Hal$; эфироамиды фосфористой кислоты $(RO)_x(R'NH)_{3-x}P$, где $x=1-2$; $R=C_{10}H_7, OC_6H_4C(CH_3)_2, C_6H_4OP(OC_6H_5)_2; R'=C_6H_5, C_6H_{11}, C_{10}H_7$; эфиры фенилфосфонистой кислоты $(RO)_2P-C_6H_5$, где $R=C_6H_5, C_{10}H_7$; производные цикло-



Стабилизаторы вводили в нециклизованные фортополимеры ПИ и ПБО (13%-ный раствор в ДМФ и 15%-ный в DMAA соответственно), из которых затем отливали пленки и циклизовали их в вакууме или в инертной среде при ступенчатом режиме нагревания до 300° в течение 3 час.

Термическую стабильность образцов оценивали по потере в весе в изотермических и динамических условиях нагревания. В последнем случае использовали комбинированные методы ТГА и газовой хроматографии (прибор «Setaram»), с помощью которых измеряли потерю в весе и одновременно анализировали летучие продукты деструкции (скорость нагревания 7 град/мин). Термоокисление модельных соединений проводили ампульным способом. Анализ поглощенного кислорода и летучих продуктов деструкции осуществляли методом газовой хроматографии.

Для определения содержания гель-фракций прогретые на воздухе пленки ПИ, ПБО растворяли в конц. H_2SO_4 , нерастворившуюся части отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса.

Определение содержания фосфора в стабилизированных образцах ПБО проводили фотометрированием синего комплекса фосформолибденовой кислоты, образующегося после кислотной минерализации исследуемых образцов.

Параметры сетчатых структур, образующихся при термоокислении ПИ и ПБО, были рассчитаны на основании теории сеток Чарлзби [17]. Вероятностный коэффициент разрыва и спшивания цепей p_0/q_0 определяли графическим путем по уравнению

$$S + S^{1/2} = p_0/q_0 + \frac{2}{q_0 U_2 t},$$

где S — доля золь-фракции, соответствующая времени термоокисления t ; p_0 — плотность разрывов главной цепи полимера, приходящаяся на единицу времени термоокисления; q_0 — плотность поперечных связей, приходящаяся на единицу времени термоокисления; U_2 — средневесовая степень полимеризации.

Величину, характеризующую среднюю молекулярную массу отрезка цепи между двумя соседними поперечными связями, рассчитывали по формуле

$$M_c = \frac{\bar{M}_w(S+S^{1/2})}{2(1+S)}$$

где \bar{M}_w — средневесовая молекулярная масса исходного полимера.

Плотность поперечных связей или долю спищих звеньев находили по соотношению $q=W/M_c$, где W — молекулярная масса мономерного звена исходного полимера.

Число спищих звеньев на исходную средневесовую молекулу или коэффициент спшивания δ определяли по формуле: $\delta=qU_2$.

Для изучения реакционной способности исследуемых стабилизаторов по отношению к перекисным радикалам проводили инициированное низкотемпературное

окисление этилбензола в их присутствии. В качестве инициатора использовали перекись бензоила. Скорость окисления этилбензола оценивали по скорости поглощения кислорода на специальной капиллярной установке; чувствительность капиллярного манометра 7×10^{-9} моль O_2/mm шкалы.

Ранее нами было показано, что введение фосфорсодержащих соединений в ПИ и ПБО в 1,5–2 раза замедляет выделение основных продуктов термоокислительной деструкции этих полимеров в изотермическом режиме — окиси и двуокиси углерода и воды [11–13]. Динамические методы позволили проследить эффекты стабилизации полимеров по потере в весе и выделению двуокиси углерода в большом интервале температур. Из рис. 1 (кривые 1, 2) видно, что введение β -нафтилового эфира

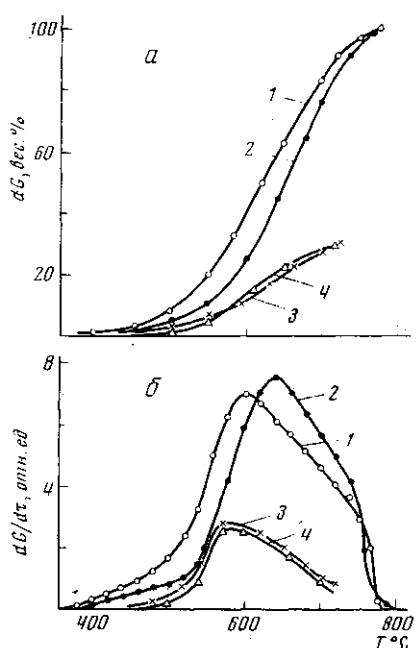
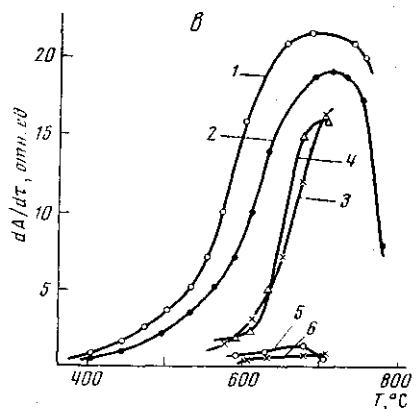


Рис. 1. Кинетические кривые изменения веса dG (а), скорости потери в весе dG/dt (б) и скорости выделения продуктов деструкции dA/dt (в) при нагревании ПБО без добавок на воздухе (1) и в вакууме (3, 5) и в присутствии 2% β -НФК на воздухе (2) и в вакууме; в – 1, 2 – CO_2 (на воздухе), 3, 4 – H_2 (в вакууме), 5, 6 – CH_4 (в вакууме)



фосфорной кислоты (β -НФК) сдвигает в сторону больших температур как начало, так и максимум скорости потери в весе и выделения CO_2 . Однако при нагревании в вакууме стабилизирующего эффекта не наблюдается (рис. 1, кривые 3–6).

Для того чтобы выяснить, связано ли наблюдаемое замедление деструктивных процессов с влиянием добавок на распад основных структурных единиц макроцепи, мы изучили термоокисление модельного соединения — ФИ в присутствии дифенилового эфира фенилфосфонистой кислоты (ДЭФ) и β -НФК. Представленные на рис. 2 данные по количественному и качественному составу продуктов деструкции и поглощенному кислороду показывают, что выделение CO_2 и поглощение кислорода стабилизованными образцами замедляется, как и в случае полимера в 1,5–2 раза; выделение воды уменьшается примерно на порядок, окиси углерода — лишь незначительно. Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что введенные добавки замедляют разрушение основных фрагментов макроцепи полигетероариленов. Так как большая часть двуокиси углерода и воды образуется за счет окислительных реакций, а выделение окиси углерода связано, главным образом, с расщеплением гетероцикла [18], непропорциональное уменьшение количеств продуктов деструкции, выделившихся при термоокислении ФИ, свидетельствует о преимущественном влиянии стабилизатора на окислительное направление процесса. В пользу такого предположения свидетельствует

также наблюдаемое для ПБО уменьшение эффективности стабилизаторов с повышением температуры (рис. 3), приводящим к возрастанию доли чисто термических процессов (например, разрушения гетероциклов) в общем процессе термоокисления полигетероариленов. Рассчитанные по максимальным скоростям потери в весе значения эффективной энергии активации разложения ПБО нестабилизированного и стабилизированного 2 вес.% β -НФК составляют 31 и 36 ккал/моль соответственно.

Ранее было отмечено, что фосфорсодержащие добавки ускоряют накопление гель-фракции при термоокислении ПИ и ПБО [11–13], чем

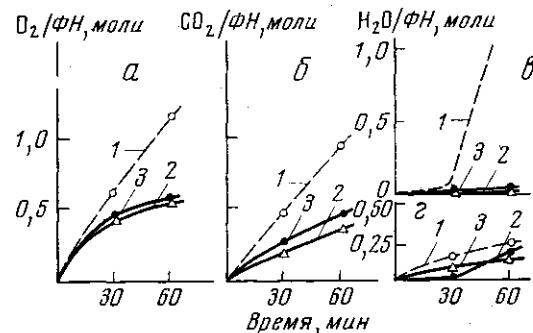


Рис. 2. Кинетические кривые выделения основных продуктов при термоокислительной деструкции фенилфталимида без добавок (1) и в присутствии ДЭФ (2) и β -нафтилового эфира фосфорной кислоты (3) на воздухе:

а — поглощение O_2 , б — выделение CO_2 ; в — выделение воды; выделение CO .

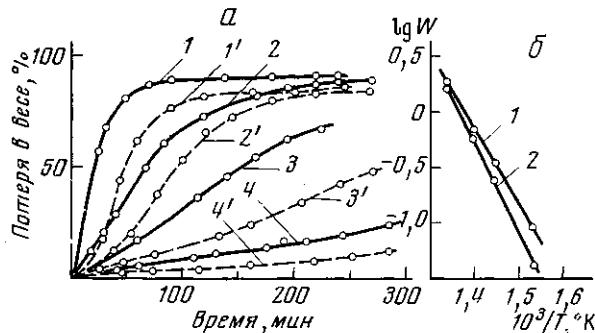


Рис. 3. а — Кинетические кривые потери в весе ПБО без добавок (1–4) и в присутствии стабилизатора (1'–4') в процессе термоокислительной деструкции при 480 (1, 1'), 450 (2, 2'), 420 (3, 3'), 380° (4, 4'); б — температурная зависимость скорости потери в весе ПБО без добавок (1) и в присутствии стабилизатора (2)

может быть обусловлено их стабилизирующее действие, поэтому представляло интерес подробнее исследовать влияние этих добавок на процесс накопления сетчатых структур в полимерах. Из рис. 4 следует, что при введении ДЭФ скорость образования нерастворимой части ПИ примерно в 2 раза выше по сравнению с нестабилизированным образцом. В случае ПБО влияние стабилизаторов ощущается уже в процессе циклизации, поэтому неокисленный циклизованный ПБО без добавок и в присутствии 2 вес.% β -НФК содержит 20 и 36 вес.% гель-фракции соответственно. Однако на более глубоких стадиях окисления количество гель-фракции для нестабилизированного ПБО может даже превышать содержание гель-фракции в стабилизированном образце, что, по-видимому, обусловлено особенностями строения образующейся в присутствии

Таблица 1

Некоторые параметры сетчатой структуры ПБО и ПИ,
образовавшейся при 350°

Полимер	Время, часы	$M_c \cdot 10^{-4}$	$q \cdot 10^4$	δ	p_0/q_0
ПИ без добавок	0,3	1,44	2,54	2,05	0,98
	0,4	1,36	2,70	2,17	
	0,5	1,32	2,77	2,23	
	0,6	1,25	2,93	2,36	
ПИ+3% ДЭФ	0,3	1,27	2,88	2,32	0,38
	0,4	1,14	3,21	2,60	
	0,5	1,07	3,41	2,75	
	0,6	1,00	3,66	3,00	
ПБО без добавок	0,3	1,71	2,11	2,30	0,75
	0,4	1,65	2,18	2,40	
	0,5	1,60	2,20	2,50	
ПБО+2% β -НФК	0,3	1,58	2,30	2,51	0,60
	0,4	1,53	2,36	2,60	
	0,5	1,47	2,50	2,70	

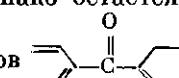
стабилизатора сетки. На основании соотношения гель-золь-фракции в рамках теории Чарлзби были рассчитаны некоторые параметры сетчатой структуры ПБО и ПИ для начальной стадии окисления (табл. 1).

Значения вероятностных коэффициентов p_0/q_0 показывают, что во всех случаях процессы спшивания преобладают над деструкцией, причем эта тенденция усиливается в присутствии стабилизаторов.

Так как большинство стабилизаторов плавятся с разложением и возгонкой при сравнительно низких температурах (200–250°), важно было выяснить, сохраняется ли фосфор в полимерной матрице при деструкции. Изучение изменения элементного состава в процессе окисления стабилизированного ПБО при 430° показало, что практически весь фосфор остается в твердом остатке полимера после деструкции, и содержание его относительно других элементов возрастает к концу процесса (рис. 5). После разделения твердого остатка деструкции ПБО, окисленного при более низкой температуре (350°), на гель- и золь-фракции, образующихся при обработке его H_2SO_4 , обнаружено, что значительная часть фосфора содержится в сетчатой структуре ПБО, что видно из приведенных ниже данных.

Время, мин.	0	30	50	75	115	135
Содержание Р в гель-фракции, вес. %	0,16	0,18	0,19	0,15	0,12	0,15

Представляло интерес изучение изменений в химической структуре стабилизированного и нестабилизированного ПБО в процессе термоокисления. Оказалось, что введение добавок приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения 1665 cm^{-1} , характерной для карбонильной группы, образующейся при окислении CH_2 -группы между фенильными ядрами в молекуле ПБО при 200–300° (рис. 6). Однако остается неяс-

ным, связано ли замедленное образование фрагментов  с ограниченной диффузией кислорода в стабилизированные образцы, содержащие более плотную по сравнению с нестабилизированными сетку, или с прямой реакцией фосфорсодержащих стабилизаторов с перекисными радикалами, образующимися при окислении метиленовых групп ПБО.

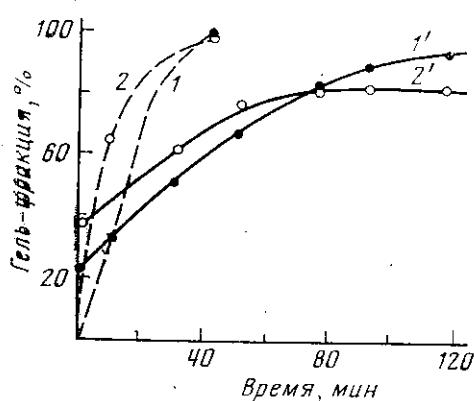


Рис. 4. Изменение содержания гель-фракции в нестабилизированных (1, 1') и стабилизированных (2, 2') образцах ПИ (1, 2) и ПБО (1', 2') в процессе термоокисления при 350°. Концентрация ДЭФ в ПИ 3 вес.%, β -НФК в ПБО - 2 вес.%

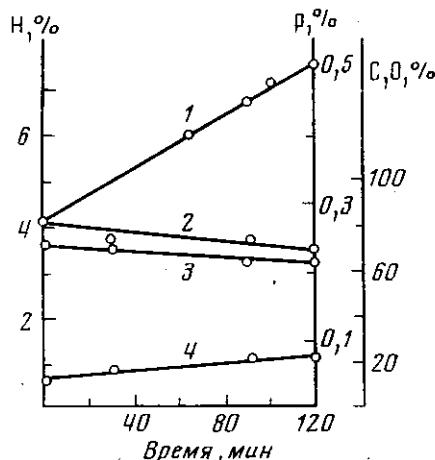


Рис. 5. Изменение элементного состава стабилизированного ПБО в процессе термоокисления при 400° и $P_{O_2} = 200$ torr: 1 – фосфор, 2 – водород, 3 – углерод, 4 – кислород

Поэтому мы оценили реакционную способность стабилизаторов в радикальных реакциях, в частности при взаимодействии их с перекисными радикалами. Это представляло интерес еще потому, что окисление не только алифатических, но и ароматических фрагментов полигетероариленов, возможно, протекает через образование радикалов RO_2^{\cdot} [18]. Инициированное низкотемпературное окисление этилбензола в присутствии наибольее эффективных стабилизаторов показало, что большинство соединений лишь частично замедляют цепной процесс окисления этилбензола (рис. 7). Следует отметить необычный характер кривых для эфирамидов фосфористой кислоты. Данные свидетельствуют о том, что продукты превращения этих соединений чрезвычайно активно реагируют с RO_2^{\cdot} , в то время как сами стабилизаторы лишь несколько замедляют процесс окисления.

Количественным критерием реакционной способности исследованных соединений, которые не полностью подавляют цепной процесс окисления этилбензола, а лишь понижают его скорость, может служить значение длины кинетической цепи этилбензола v , приведенное в табл. 2 (где w — скорость поглощения кислорода этилбензолом, w_i — скорость инициирования за счет распада перекиси бензоила).

Аналогичное влияние фосфорсодержащих добавок было обнаружено и на процесс инициированного окисления модельного соединения БО.

Таблица 2

Значения v при окислении этилбензола в присутствии стабилизаторов ($T = 76,7^{\circ}$, $w_i = 1,52 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, концентрация стабилизатора 10^{-2} моль/кг)

Стабилизатор	v	Стабилизатор	v
Без добавок	43	Эфирамид фосфористой кислоты	12,8 (после 14 мин. — 0)
ДЭФ	43	Диметил-бис-(трифенилфос- фит) метан	4,5
β -НФК	26	1,3-Дианилид-2,4-дифенилфосфа- зан	0
Дифениловый эфир ани- лидофосфорной кислоты	34		

Рис. 6. Изменение ИК-спектров ПБО без добавок (1) и в присутствии стабилизатора (2) в процессе термоокисления при 250°

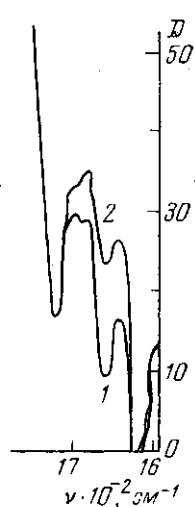


Рис. 6

Рис. 7. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе инициированного окисления этилбензола в присутствии стабилизаторов при 76°:

1 — без добавок, 2 — дифениловый эфир фенилфосфонистой кислоты, 3 — β-НФК, 4 — дифениловый эфир анилидофосфорной кислоты, 5, 6 — эфироамиды фосфористой кислоты, 7 — диметил-бис-(трифенилfosfит) метан, 8 — 1,3-дианилид-2,4-дифенилфосфазан

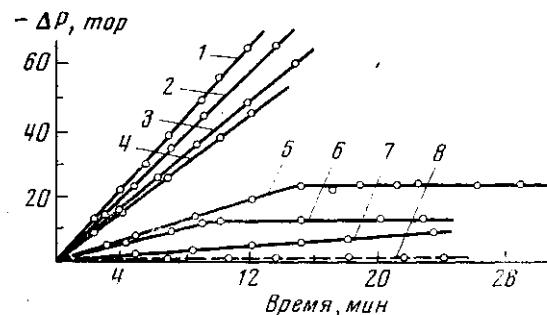


Рис. 7

Окисление в присутствии стабилизаторов проводили в твердой фазе, в качестве инициатора использовали перекись бензоила. В связи с тем, что не известен выход из клетки бензоатных радикалов в твердом БО, не представлялось возможным оценить длину кинетической цепи его окисления. Ингибирующую активность добавок оценивали по скорости поглощения кислорода стабилизированным и нестабилизированным образцами БО при 78° (w_{ct}/w) при концентрации стабилизатора 10^{-2} моль/кг.

Стабилизатор	β-НФК	дифениловый эфир анилидофосфорной кислоты	ДЭФ	эфироамид фосфористой кислоты	диметил-бис-трифенил(фосфит) метан	1,3-дианилид-2,4-дифенилфосфазан
w_{ct}/w	1,0	1,0	0,5	0,3	0,34	0

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы относительно реакционной способности изученных соединений по отношению к перекисным радикалам.

1. Эфиры и эфироамиды фосфорной кислоты не реагируют с RO_2^{\cdot} ни в жидкой, ни в твердой фазе, и поэтому их стабилизирующее действие при высокотемпературном окислении полимеров не связано с этой реакцией.

2. В случае эфироамидов фосфористой кислоты весьма активны в реакции с RO_2^{\cdot} продукты их превращения.

3. Замещенный фосфазан чрезвычайно активен в реакции с перекисными радикалами и может быть рекомендован в качестве ингибитора для полимеров, окисляющихся при более низких температурах (100–200°).

В настоящее время не существует четких представлений о механизме окисления ароматических систем при высоких температурах. Одной из гипотез является представление о том, что тепловое воздействие может приводить к переходу ароматической, как правило, сопряженной молекулы в возбужденное состояние, тем самым облегчая ее распад [19].

В этом случае стабилизирующие добавки могли бы являться акцепторами энергии возбуждения, замедляя тем самым процесс деструкции полимеров. Мы изучили фосфорсодержащие соединения в качестве тушителей флуоресценции модельных соединений ФИ и БО. Из спектров люминесценции были определены уровни возбужденного состояния соединений. Для ФИ эта величина составляет 66, для БО — 61 ккал/моль. Полученные нами экспериментальные результаты показали, что изученные стабилизаторы не являются тушителями люминесценции, т. е. их стабилизирующее действие при высокотемпературном окислении полимеров не связано с такими реакциями.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что при высокотемпературной стабилизации полигетероариленов фосфорсодержащие соединения участвуют в сложном комплексе реакций, ингибируя процесс термоокисления полимеров, в частности, за счет их взаимодействия с перекисными радикалами, а также за счет образования сетчатой, более стабильной структуры полимеров.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
28 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 3.
2. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Brit. Polymer J., 3, 163, 1971.
3. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Е. М. Бондаренко, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., A11, 2043, 1969.
4. П. Н. Грибкова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1970.
5. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Докл. АН СССР, 171, 115, 1966.
6. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Н. И. Букетова, Высокомолек. соед., B12, 234, 1970.
7. Н. И. Букетова, С. Р. Рафиков, Изв. КазССР, серия химич., 1969, № 6, 77.
8. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, препринт ИХФ АН СССР, 1972.
9. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974.
10. Пат. США 3575891, 1971.
11. Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Л. И. Голубенкова, Т. Н. Макарова, Л. А. Скрипко, Ю. В. Коханов, В. А. Баранова, Н. Д. Петрищева, С. Н. Никонова, М. В. Анисимова, Пласт. массы, 1976, № 2, 74.
12. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, М. Л. Доброхотова, В. Д. Воробьев, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1976, № 2, 41.
13. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, А. Б. Блюменфельд Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, Г. В. Дралюк, М. П. Радецкая, Пласт. массы, 1973, № 4, 64.
14. Н. Г. Анненкова, Л. В. Киреева, Л. В. Гефтер, Б. М. Коварская, Тезисы докладов на XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 93.
15. Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Н. Г. Анненкова, Т. Н. Макарова, С. Н. Никонова, В. А. Баранова, Тезисы V Всесоюзной конференции по химикатам — добавкам для полимерных материалов, Тамбов, 1976, стр. 51.
16. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, Н. Г. Анненкова, Т. Н. Макарова, Л. И. Голубенкова, Л. А. Скрипко, Тезисы IV Всесоюзной конференции «Старение и стабилизация полимеров», Ташкент, 1976, стр. 52.
17. А. Чарлзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 128.
18. Б. М. Коварская, Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, А. Б. Блюменфельд, Высокомолек. соед., A15, 2458, 1973.
19. М. С. Акутин, А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, Н. Я. Валецкая, Г. П. Жмирко, А. В. Боголюбенский, М. Л. Кербер, Plaste und Kautschuk, 23, 494, 1976.