

УДК 541.64 : 536.4

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИНАФТИЛИМИДОФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ**

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

Проведено сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции в широком диапазоне температур (300—600°) ряда полинифтилимидофенилхинооксалинов, содержащих различное количество нафтилимиидных фрагментов в полимерной структуре с целью определения оптимального содержания последних. Установлено, что введение нафтилимиидных циклов, не оказывая существенного влияния на термостойкость полифенилхинооксалинов, повышает их термоокислительную устойчивость, причем «эффект стабилизации» зависит от количества введенных нафтилимиидных фрагментов.

Комплекс ценных свойств, присущих полифенилхинооксалинам (ПФХ), таких, как высокая термическая и гидролитическая стойкость, растворимость в обычных органических растворителях и плавкость, что создает возможность переработки их в циклизованном виде, высокие деформационно-прочностные показатели изделий на их основе, а также легкость реакции образования, протекающей при комнатной температуре и приводящей за несколько часов к линейным высокомолекулярным полимерам со 100%-ной степенью циклизации, вызывает к ним неослабеваемый интерес [1—3].

Вместе с тем более детальное исследование теплофизических и эксплуатационных свойств ПФХ позволило выявить их слабые стороны. В частности, высокая термопластичность (температуры размягчения большинства ПФХ лежат ниже 300°), обусловленная их разнозвездностью [4—6], удобная при переработке этих полимеров из расплавов, препятствует их использованию при более высоких температурах.

Кроме того, при изучении термоокислительной деструкции ПФХ было отмечено, что полимеры начинают поглощать кислород при сравнительно низкой температуре (~250°) с образованием моно- и ди-N-окисей фенилхинооксалиновых циклов. Последующая перегруппировка N-окисей в неустойчивые полисопряженные хиноидные структуры и разложение последних сопровождается потерей полимерами прочности и других ценных физико-механических свойств [7].

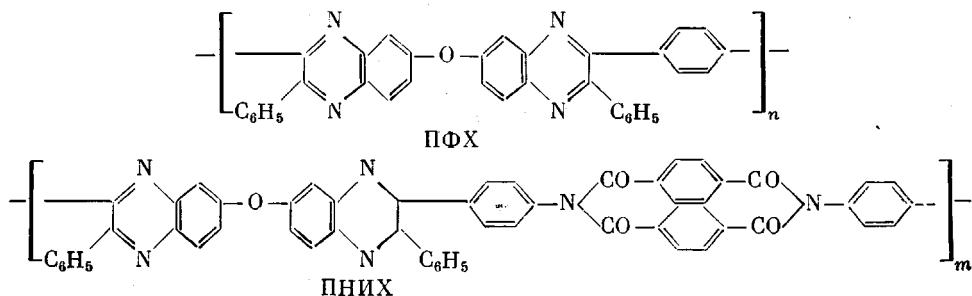
В связи с этим исследуют разнообразные способы модификации ПФХ, направленные на устранение отмеченных недостатков при сохранении остальных ценных качеств [8, 9].

Одним из перспективных путей в этом направлении представлялось введение в ПФХ имидных фрагментов и, в частности нафтилимиидного, отличающегося высокой тепло- и термостойкостью [10]. Поэтому от сочетания в полимерных цепях фенилхинооксалиновых и имидных циклов можно было ожидать не только повышения устойчивости ПФХ к термоокислительной деструкции за счет того, что внедрение имидных циклов должно было препятствовать образованию полисопряженных хиноидных структур [11], но также и некоторого повышения теплостойкости.

Целью настоящего исследования явилось сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции ПФХ и полинафтилимидафенилхиноксалина (ПНИХ), а также сополимеров, содержащих различное количество фенилхиноксалиновых и нафтилимидных фрагментов, что позволило оценить их устойчивость к окислению. При этом также имелось в виду установление оптимального соотношения в сополимерах фенилхиноксалиновых и нафтилимидных фрагментов, обеспечивающего улучшение теплофизических свойств полимеров при сохранении растворимости, перерабатываемости и прочностных показателей изделий.

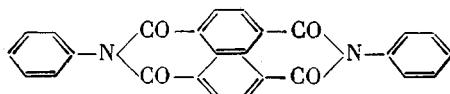
Были синтезированы ПНИХ с регулярным чередованием фенилхиноксалиновых и нафтилимидных циклов, а также ряд сополимеров со статистическим распределением, содержащих от 1 до 10 мол. % нафтилимидных фрагментов, синтез которых осуществляли взаимодействием 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида со смесью сомополимеров – 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и N,N'-бис-(4-бензилил)нафтилимида, взятых в различных соотношениях, по методикам, описанным в работе [12].

Объектами исследования служили



и сополимеры следующего состава:

$n : m = 90 : 10$ – ПНИХ-40; $95 : 5$ – ПНИХ-5; $99 : 1$ мол. % – ПНИХ-1, а также соединение, моделирующее нафтилимидный фрагмент, – N,N'-дифенил-1,4,5,8-нафтилиминид (М-1)



полученное обработкой диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты избытком анилина в полифосфорной кислоте [13].

Все исследуемые образцы предварительно выдерживали в вакууме при 100–120° в течение 6 ч.

Термодеструкцию изучали на тонкодисперсных порошках в диапазоне температур 400–600° (нагревание в течение 1 часа при каждой температуре) на установке, позволяющей проводить процесс в вакууме 10⁻³ тор с одновременным отбором газообразных продуктов деструкции для анализа на хроматографе.

Термоокислительную деструкцию проводили в замкнутой системе (в запаянных ампулах в среде кислорода) в диапазоне температур 250–500° с последующим анализом газообразных продуктов окисления на хроматографе. Количество кислорода на элементарное звено полимера составляло величину порядка 2,5 молей.

Для оценки термических свойств нафтилимидного цикла было проведено исследование процессов деструкции модельного соединения М-1 в вакууме, в присутствии влаги и в среде кислорода.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что разложение М-1, характеризующееся выделением ощутимых количеств окислов углерода, начинается выше 425°. Обращает внимание заметное увеличение скорости образования и количества выделяющейся двуокиси углерода с повышением температуры деструкции, в то время как скорость образования CO в этих же условиях возрастает незначительно. Это может быть связано с тем, что нафтилимидный цикл в условиях термодеструкции в вакууме претерпевает внутримолекулярную перегруппировку по аналогии с перегруппировкой фталимида [14], причем скорость перегруппировки до температуры 550°, по-видимому, выше скорости его радикального распада.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов разложения М-1

Температура деструкции, °C	Условия проведения деструкции *	Относительное количество поглощенного O ₂	Количество O ₂ , выделившегося в виде окислов углерода, мол. %	Газообразные продукты деструкции, моль/моль вещества		
				CO ₂	CO	H ₂
400	а	—	—	—	—	—
	б	—	—	—	—	—
	в	0,03	Следы	Следы	Следы	—
450	а	—	—	Следы	—	Следы
	б	—	—	0,62	0,05	0,01
	в	0,09	21,1	0,05	0,01	—
500	а	—	—	0,66	0,35	0,02
	б	—	—	1,66	0,37	0,03
	в	0,99	70,3	1,57	0,49	Следы

* а — в вакууме, б — в присутствии H₂O, в — среде кислорода.

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 количество поглощенного O₂ рассчитано по отношению к исходному количеству, а выделившегося в виде окислов углерода — к общему количеству поглощенного кислорода.

При сопоставлении результатов термогидролитического разложения и термической деструкции в вакууме модельного соединения видно, что присутствие влаги не оказывает заметного влияния на начало разложения М-1. Однако в области высоких температур (450–500°) процесс разложения во влажной атмосфере протекает более интенсивно. Значительное увеличение количества двуокиси углерода (табл. 1), по всей вероятности, связано с взаимодействием продуктов деструкции модельного соединения с водой. Полученные результаты свидетельствуют о незначительной роли реакции высокотемпературного гидролиза в области 400–425°, что, по-видимому, обусловлено устойчивостью нафтилимида цикла к ионным реакциям.

Состав продуктов термоокислительной деструкции модельного соединения (табл. 1) указывает на то, что кислород, так же как и влага, не оказывает существенного влияния на начало его разложения. Взаимодействия М-1 с кислородом не обнаружено вплоть до 400°. Однако с повышением температуры деструкции выше 450° присутствие кислорода вызывает более глубокие изменения в образце, о чем можно судить по значительным количествам поглощенного кислорода и образующихся окислов углерода. Интенсивное развитие процесса окисления имеет место в той температурной области (450° и выше), когда в условиях вакуума М-1 претерпевает глубокие превращения.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что присутствие влаги и кислорода способствует развитию процессов разложения модельного соединения лишь в области высоких температур (450° и выше), когда в условиях вакуума начинается радикальный распад М-1, и позволяют сделать заключение о высокой термической, термогидролитической и термоокислительной устойчивости нафтилимида цикла.

При исследовании термодеструкции ПФХ и ПНИХ, в котором регулярно чередуются фенилхинокалиновые и нафтилимидные фрагменты (табл. 2), видно, что разложение этого полимера, так же как и ПФХ, начинается выше 450°. Однако при количественном анализе потерь в весе ПФХ и ПНИХ, а также образовавшихся газообразных продуктов деструкции заметно, что ПНИХ претерпевает более глубокие превращения. Среди газообразных продуктов термического разложения ПНИХ были обнаружены значительные количества окиси и двуокиси углерода, причем количество CO с повышением температуры деструкции резко возрастает и при 600° составляет 1,3 моль/осново-моль (рис. 1). Двуокиси углерода образует-

Таблица 2

Состав продуктов термической деструкции ПФХ и ПНИХ

Темпера- тура дес- трукции, °C	Полимер	Общие потери в весе, %	Количество низкомолеку- лярных сое- динений, вес. %	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль			
				H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
400	ПНИХ	0,8	0,8	Следы	—	—	—
	ПНИХ-10	0,8	0,8	—	—	—	—
	ПНИХ-5	0,8	0,8	—	—	—	—
	ПНИХ-1	0,4	0,4	—	—	—	—
	ПФХ	0,3	0,3	—	—	—	—
450	ПНИХ	3,4	3,1	Следы	Следы	0,01	—
	ПНИХ-10	1,1	1,1	»	—	—	—
	ПНИХ-5	2,6	2,6	—	—	—	—
	ПНИХ-1	1,8	1,8	—	—	—	—
	ПФХ	0,9	0,9	Следы	—	—	—
500	ПНИХ	17,8	9,9	0,04	0,31	0,60	—
	ПНИХ-10	16,3	7,6	0,01	—	0,18	—
	ПНИХ-5	20,1	16,6	0,04	—	0,15	0,02
	ПНИХ-1	24,7	15,7	0,04	—	0,11	0,02
	ПФХ	7,5	3,7	Следы	—	—	—
550	ПНИХ	31,8	21,3	0,27	0,34	1,16	0,03
	ПНИХ-10	31,1	19,4	0,22	—	0,33	Следы
	ПНИХ-5	25,4	17,6	0,26	—	0,28	0,11
	ПНИХ-1	30,0	26,2	0,26	—	0,23	0,10
	ПФХ	17,4	9,6	0,13	—	0,10	—
600	ПНИХ	40,0	37,0	0,89	0,49	1,31	0,11
	ПНИХ-10	36,7	35,3	1,14	—	0,40	0,24
	ПНИХ-5	29,6	22,2	1,02	—	0,37	0,28
	ПНИХ-1	36,1	34,3	0,89	—	0,32	0,21
	ПФХ	25,5	17,3	0,69	—	0,23	0,19

ся сравнительно немного (0,5 моля при 600°), причем ее количество мало изменяется с ростом температуры. Кроме того, в продуктах термического разложения ПНИХ выше 450° появляются водород и метан.

Сопоставление данных по термостойкости модельного соединения М-1, ПФХ и ПНИХ дает основание сделать вывод о том, что несмотря на высокую устойчивость нафтилиминидного цикла к действию высоких температур его введение в полифенилхиноксалиновые цепи не приводит к повышению термостойкости последних, а наблюдается обратное действие — взаимное влияние фенилхиноксалиновых и нафтилиминидных циклов благоприятствует более интенсивному образованию окислов углерода с ростом температуры.

При исследовании процессов термоокислительной деструкции оказалось, что устойчивость ПНИХ к действию кислорода также несколько ниже по сравнению с таковой у ПФХ (табл. 3). Взаимодействие ПНИХ и ПФХ с кислородом начинается при одинаковой температуре (~250°), однако ПНИХ в интервале 250–350° поглощает кислорода больше, и суммарное количество образовавшихся окислов углерода у него также несколько выше, чем у ПФХ; при повышении температуры деструкции эта разница нивелируется.

Следует отметить, что наряду с неожиданно невысокими термическими свойствами теплостойкость ПНИХ по сравнению с ПФХ значительно выше (температура размягчения ПНИХ – 385°), однако переработка его проводится при 450°, что очень близко к температуре начала разложения полимера, и получаемые изделия имеют невысокие прочностные показатели (табл. 4).

Таблица 3

Состав продуктов термоокислительной деструкции ПФХ, ПНИХ и их сополимеров

Темпера- тура деструк- ции, °C	Полимер	Относитель- ное кол-во поглощен- ного O ₂	Кол-во O ₂ , выделившее- ся в виде окислов углерода, мол. %	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль		
				CO ₂	CO	H ₂
300	ПНИХ	0,12	53,8	0,16	0,04	—
	ПНИХ-10	0,04	Следы	Следы	—	—
	ПНИХ-5	0,04	33,3	0,04	—	—
	ПНИХ-1	0,04	32,2	0,04	—	—
	ПФХ	0,05	30,8	0,06	Следы	Следы
350	ПНИХ	0,44	66,0	0,68	0,27	Следы
	ПНИХ-10	0,19	21,7	0,09	0,06	»
	ПНИХ-5	0,07	52,9	0,07	0,07	»
	ПНИХ-1	0,14	29,4	0,07	0,09	»
	ПФХ	0,23	56,4	0,33	0,12	»
400	ПНИХ	0,81	61,8	1,02	0,54	Следы
	ПНИХ-10	0,55	39,4	0,54	0,23	»
	ПНИХ-5	0,26	47,8	0,33	0,14	»
	ПНИХ-1	0,21	61,0	0,34	0,19	»
	ПФХ	0,79	48,7	0,89	0,56	0,01

Таблица 4

Характеристика полимеров ПФХ, ПНИХ и их сополимеров

Полимер	Свойства пленок		Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²
	σ , кг/см ²	ε , %	
ПНИХ	1390	120	15
ПНИХ-10	1200	140	56
ПНИХ-5	1300	150	60
ПНИХ-1	1300	160	60
ПФХ	1300	180	60

В связи с этим были получены сополимеры с содержанием 1, 5, 10 мол. % нафтилимидных фрагментов в полимерной системе.

Сравнительное изучение термолиза сополимеров ПНИХ-1, -5, -10 в вакууме показало, что температуры начала разложения этих сополимеров лежат в той же температурной области, что и для ПФХ ($\sim 450^\circ$). Величины потери в весе ПНИХ-1, ПНИХ-5 и ПНИХ-10 мало отличаются друг от друга при каждой температуре и несколько превышают потери в весе ПФХ во всем исследованном интервале температур.

Важно отметить, что среди газообразных продуктов разложения сополимеров не было обнаружено двуокиси углерода, окись углерода появляется в продуктах деструкции при 500° , и далее в температурном интервале 500 – 600° наблюдается увеличение ее количества, однако оно значительно ниже, чем у ПНИХ (табл. 2).

Вместе с тем изучение термоокисления сополимеров ПНИХ-1, -5, -10 показало, что во всем исследованном интервале температур наблюдается существенное повышение их устойчивости к воздействию кислорода по сравнению с ПФХ, причем особенно отчетливо это проявляется при 400° . Как видно из данных, представленных в табл. 3 и на рис. 2, количество поглощенного кислорода при 400° составляет для сополимеров ПНИХ-1 и ПНИХ-5 0,59 и 0,67 моля на структурное звено соответственно, тогда как ПФХ в этих условиях поглощает почти 2 моль/осново-моль кислорода.

О повышении термоокислительной устойчивости можно судить и по количеству окислов углерода, которое значительно меньше у ПНИХ-1 и ПНИХ-5, чем у ПФХ (в одинаковых условиях) (табл. 3).

Эффект стабилизации проявляется также при получении изделий из сополимеров горячим прессованием (380° и давлении $1000\text{--}1500 \text{ кГ/см}^2$). Удельная ударная вязкость образцов и свойства пленок, отлитых из растворов сополимеров в хлороформе, не ухудшаются в случае небольшого содержания нафтилимиидных фрагментов по сравнению с чистым ПФХ,

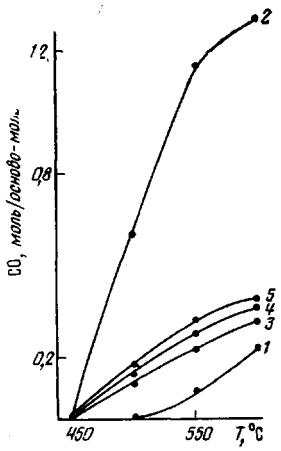


Рис. 1

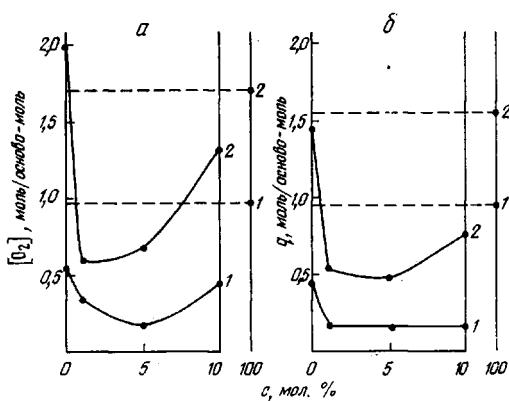


Рис. 2

Рис. 1. Количество окиси углерода при деструкции ПФХ (1), ПНИХ (2) и сополимеров ПНИХ-1 (3), ПНИХ-5 (4), ПНИХ-10 (5) в вакууме в зависимости от температуры
Рис. 2. Поглощение кислорода (а) и количество q выделившихся окислов углерода (б) при термоокислительной деструкции ПФХ, ПНИХ и сополимеров ПНИХ-1, ПНИХ-5 и ПНИХ-10 в зависимости от концентрации нафтилимиидных фрагментов в полимерной системе при температурах 350° (1) и 400° (2)

Пунктирная прямая проведена из экспериментальной точки на оси, соответствующей 100%-ному содержанию нафтилимиидных фрагментов

и в отличие от последнего сохраняются длительное время (в течение 180 суток при 250°).

У сополимера ПНИХ-10, содержащего 10 мол. % нафтилимиидных циклов, также имеет место «эффект стабилизации», но по сравнению с ПНИХ-1 и ПНИХ-5 он выражен слабее.

Таким образом, как следует из вышеизложенного, введение нафтилимиидных фрагментов в полифенилхиноксалиновые макроцепи в большом количестве (полимер ПНИХ) не приводит к улучшению термических свойств полимерной системы. Это, очевидно, связано с взаимным влиянием регулярно чередующихся фенилхиноксалиновых и имидных циклов, обусловливающим повышенную способность данной полимерной системы к термораспаду и окислению. Напротив, введение в полифенилхиноксалиновую структуру небольшого количества (1–10 мол. %) нафтилимиидных фрагментов приводит к существенному повышению ее термоокислительной устойчивости, причем наибольший эффект стабилизации достигается при минимальном (1–5 мол. %) содержании нафтилимиидных циклов в ПФХ. Это однозначно свидетельствует о том, что они выполняют функцию стабилизатора.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 46, 112, 1977.
2. Р. М. Hergenrother, J. Appl. Polymer Sci., 21, 2457, 1977.
3. Л. Hedberg, F. E. Arnold, Polymer Preprints, 18, 826, 1977.
4. W. Y. Wrasidlo, Polymer Preprints, 12, 755, 1971.
5. Р. М. Hergenrother, Appl. Polymer Symp., 22, 57, 1973.
6. В. В. Коршак, Разновенность полимеров, «Наука», 1977.
7. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, И. В. Власова, А. М. Берлин, Е. С. Кронгауз, Н. М. Кофман, Высокомолек. соед., A19, 638, 1977.
8. J. M. Augl, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 8, 3145, 1970.
9. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. М. Кофман, Х. Раубах, Х. Фроммельт, Д. Хайн, Б. Фальк, Докл. АН СССР, 236, 890, 1977.
10. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
11. J. M. Augl, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 10, 2403, 1972.
12. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. М. Беломоина, Л. Л. Кашигина, Высокомолек. соед., A19, 2760, 1977.
13. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci. A4, 441, 1970.
14. T. H. Johnston, C. A. Gaulin, J. Macromolec. Sci., A3, 1161, 1969.

THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYNAPHTHYLIMIDOPHENYLQUINOXALINES

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N., Vlasova I. V.,
Krongaуз E. S., Belomoïna N. M.*

Summary

The thermal and thermo-oxidative degradation of a number of polynaphthylimidophenylquinoxalines containing different amount of naphthylimide fragments in the polymeric structure has been comparatively studied in the wide range of temperatures (300—600°) for the purpose of determination of the optimum content of the latters. It has been found that the introduction of naphthylimide cycles increases the thermo-oxidative stability of polyphenylquinoxalines not affecting considerably their thermostability, the «stabilization effect» depending of the quantity of the naphthylimide fragments introduced.
