

УДК 541.64:536.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА

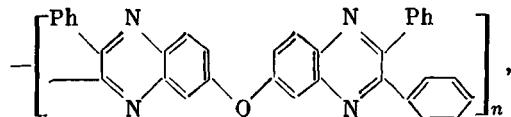
*Гурьянова В. В., Волощук К. А., Забельников Н. С.,  
Ахмед-заде Д. А., Сахновская Е. Б., Цейтлин Г. М.,  
Воробьев В. Д., Коварская Б. М., Коршак В. В.*

Изучено стабилизирующее действие ряда фосфорсодержащих соединений при термоокислительной деструкции полифенилхиноксалина. Показано, что скорость потери веса полифенилхиноксалина в интервале температур 400–450° в присутствии добавок понижается в 1,5–2 раза. Оптимальная концентрация наиболее эффективного стабилизатора – 2-калицил-1,3-окса-5,6-бензофосфоринона составляет 2–3%. Введение этого стабилизатора уменьшает выделение летучих продуктов деструкции ПФХ и поглощение кислорода полимером. Выдвинуты предположения о механизме ингибирующего действия высокотемпературного стабилизатора.

Стабилизация полигетероариленов в настоящее время является одним из перспективных направлений в химии термостойких полимеров в связи с расширением их производства. Актуальность темы определяется и тем, что введение стабилизирующих добавок, повышающих термическую стабильность полимеров, является способом малотрудоемким и практически не изменяющим технологию производства и переработки полимерных материалов. Известен ряд работ, посвященных стабилизации термостойких полимеров. Так, было предложено вводить в полимеры соединения с системой сопряжения [1, 2], фталоцианины металлов [3], галоидные соли металлов [4, 5], галогенсодержащие соединения [6, 7], металлогорганические вещества [8, 9], карборансодержащие соединения [10]. Однако большинство из этих соединений не оказывали стабилизирующего действия при термоокислении полимера, исследуемого в настоящей работе – полифенилхиноксалина (ПФХ). В настоящее время отсутствуют общие теоретические основы подбора стабилизирующих добавок, замедляющих процессы разложения при температурах выше 300°. Поскольку процессы высокотемпературного окисления, по-видимому, имеют аналогию с процессами горения в твердой фазе, то положительное действие должны оказывать фосфорсодержащие соединения по аналогии с антиприренами. Действительно, ранее было обнаружено стабилизирующее действие фосфорсодержащих соединений (эфиров, амидов фосфорной и фосфористой кислот, производных циклофосфазенов) при введении их в полигетероарилены – полиимиды, полибензо-кказолы и другие полимеры [11–15]. Эфиры, амиды фосфорной и фосфористой кислот, производные циклофосфазенов в концентрации от 0,5 до 5% замедляют потерю веса этих полимеров, уменьшают выделение летучих продуктов деструкции при температурах 300–450°, увеличивают ресурсы работы полимерных материалов на основе этих полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению деструкции и стабилизации одного из представителей класса термостойких полигетероариленов – полифенилхиноксалина.

Исследовали поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалин)



полученный взаимодействием эквимольных количеств тетракетона и тетрамина в среде *m*-крезола при 25° в течение 1,5 часа (приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в *m*-крезоле при 25° 1,13 дL/g) и модельное соединение 2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(3-фенилхиноксалин), синтез и характеристика которого приведены в работе [16]. Были изучены следующие фосфорсодержащие соединения:  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафт菲尔фосфорные кислоты, эфироамиды фосфористой и фосфорной кислоты, производные салициловой и фосфористой кислот.

Стабилизаторы вводили в 13%-ный раствор ПФХ в хлороформе, из которого затем отливали пленки и высушивали их в вакууме в течение 7 час. при 120°.

Термическую стабильность образцов оценивали по потере массы в изотермических условиях на вакуумных термовесах, по поглощению кислорода на статической вакуумной установке и по выделению летучих продуктов деструкции на циркуляционной вакуумной установке с газохроматографическим анализом продуктов деструкции.

Электронные спектры поглощения модели и продуктов окисления снимали на спектрофотометре Specord UV-VIS. Темптуру образования комплексного соединения, образующегося при взаимодействии стабилизатора и модельного соединения определяли с помощью калориметра фирмы «Seteram».

Сравнение кинетических кривых потери массы ПФХ без добавок и в присутствии некоторых фосфорсодержащих соединений (рис. 1, кривые II—VI) в процессе термоокислительной деструкции при 430° показывают, что введение в полимер изучаемых соединений замедляет потерю веса ПФХ в 1,5–2 раза, причем наибольший стабилизирующий эффект наблюдается в случае 2-салицил-1,3-окса-5,6-бензофосфориона (стабилизатор V), поэтому дальнейшие исследования проводили в основном с этим стабилизатором. Изучение зависимости эффективности V от его концентрации показало, что оптимальное содержание его в полимере составляет 2–3% (рис. 2). Увеличение концентрации стабилизатора приводит к некоторому уменьшению ингибирующего эффекта, что вызвано, по-видимому, инициирующим действием продуктов окисления самого стабилизатора.

Изучение влияния температуры на эффективность стабилизаторов в интервале 410–450° показало (рис. 3), что с повышением температуры до 450° ингибирующая активность стабилизатора V понижается. Термоокислительную стабильность ПФХ, а следовательно, и эффективность стабилизаторов можно охарактеризовать временем достижения максимальной скорости потери веса ПФХ, наблюдаемое при 50%-ной степени превращения полимера. На рис. 4 показано изменение скорости потери массы ПФХ при термоокислительной деструкции при различных температурах. В присутствии стабилизатора V несколько понижается величина максимальной скорости окисления ПФХ и значительно увеличивается время ее достижения  $\tau$ . Из зависимости логарифма  $\tau$  от обратной температуры была определена эффективная энергия активации, значение которой равно для ПФХ без добавок и в присутствии стабилизатора V соответственно 35 и 42 ккал/моль. Понижение эффективности стабилизатора V при температурах 430–450°, по-видимому, связано с возрастанием вклада в общий процесс деструктивных реакций, протекающих в ПФХ по сравнению с взаимодействием стабилизатора и полимера, ингибирующим окисление последнего. Аналогичное явление наблюдается при изучении влияния давления кислорода на эффективность стабилизатора. При давлениях кислорода, превышающих 400 тор, когда значение константы скорости потери веса ПФХ, определенное графическим методом при степенях превращения ПФХ до 50%, превышает значение  $2 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>, стабилизатор V не сдерживает распада полимера.

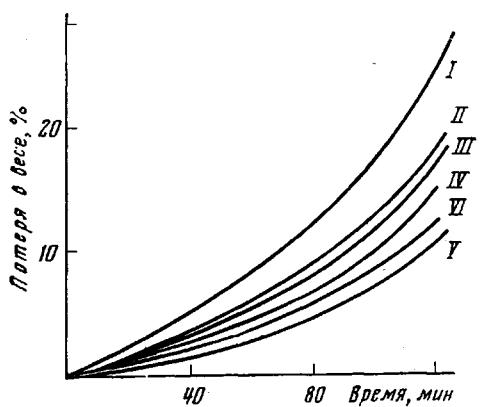


Рис. 1

Рис. 1. Потеря веса при термоокислительной деструкции ПФХ без добавок и в присутствии различных стабилизаторов:

I — ПФХ без добавок; II —  $\alpha$ -нафтилфосфорная кислота; III —  $\beta$ -нафтилфосфорная кислота; IV — фениловый эфир дианилидофосфорной кислоты; V — 2-салицил-1,3-окса-5,6-бензофосфорон; VI — 2-салицил-бис-(1,3-окса-5,6-бензофосфорон); 430°,  $P_{O_2} = 200$  тор, концентрация стабилизаторов 2%

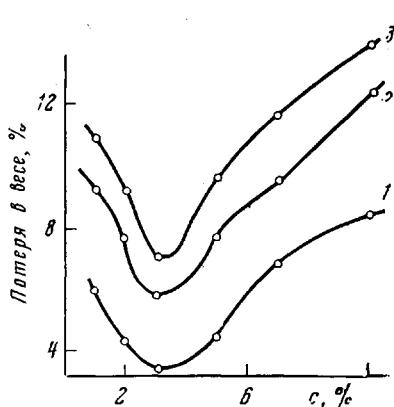


Рис. 2

Рис. 2. Потеря веса ПФХ с добавками стабилизатора V в различных концентрациях в процессе термоокислительной деструкции при 430° и  $P_{O_2} = 300$  тор. Экспозиция при нагревании 70 (1), 90 (2), 100 мин. (3)

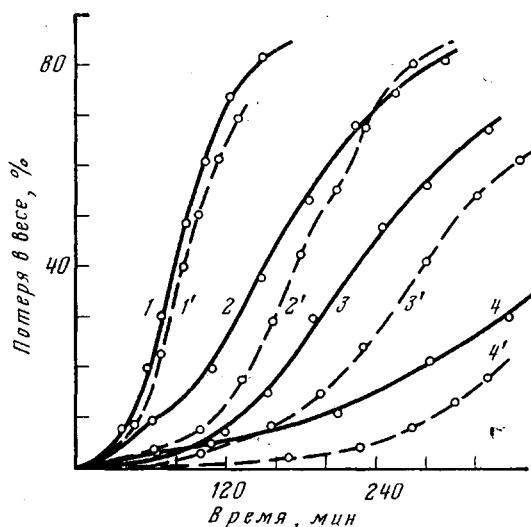


Рис. 3. Кинетические кривые потери веса ПФХ при  $P_{O_2} = 300$  тор и температурах 450 (1, 1'); 430 (2, 2'); 420 (3, 3') и 410° (4, 4'); 1-4 — ПФХ без добавок, 1'-4' — ПФХ + 2% V

Для выяснения механизма действия фосфорсодержащих стабилизаторов представляло интерес изучить количественный и качественный состав продуктов деструкции, закономерности их выделения, сопоставив эти данные с поглощением кислорода полимером. На рис. 5 представлены кинетические кривые поглощения кислорода и выделения основных по количеству продуктов деструкции ПФХ — двуокиси углерода и воды.

Результаты, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о том, что при введении в ПФХ стабилизатора V уменьшается поглощение кислорода и выделение  $CO_2$  и воды в 4–5 раз. Следует отметить, что при термоокислении ПФХ как без добавок, так и стабилизированного, 30–40% поглощенного кислорода остается в полимере.

Для выяснения механизма действия ингибиторов изучено также взаимодействие равновесовых количеств модельного соединения — 2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(3-фенилхиноксалина) и стабилизатора V. Обнаружено, что при простом смешивании этих твердых белых веществ при комнатной температуре образуется новое неизвестное соединение ярко-желтого цвета. Для

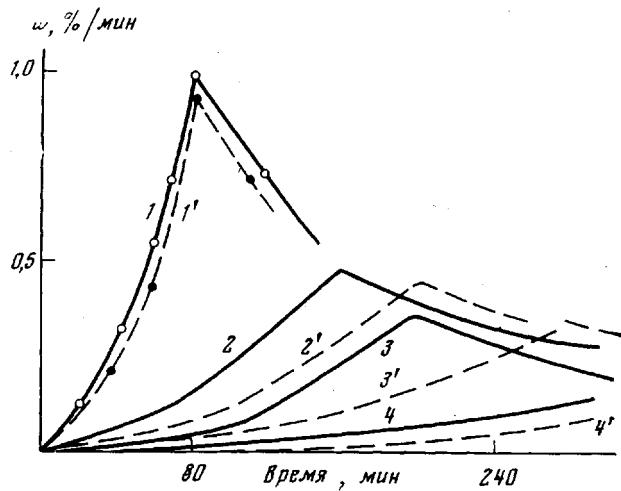


Рис. 4. Изменение скорости потери веса в процессе термоокислительной деструкции ПФХ при различных температурах и  $P_{O_2}=300$  тор. Обозначения кривых те же, что и на рис. 3

выяснения химической структуры образующегося соединения были сняты электронные спектры поглощения в УФ- и видимой области модельного соединения, стабилизатора V и их смеси. Ниже приведены значения максимумов полос поглощения и коэффициентов экстинкции этих соединений (раствор в хлороформе,  $l=1$  см).

Соединение	2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(3-фенилхиноксалин)	V
$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$	364 и 250	308
$\epsilon, \text{ л/моль}\cdot\text{см}$	37 000 и 72 500	1250

Анализ спектров (рис. 6) показывает, что максимум полосы поглощения смеси модели и стабилизатора V совпадает с максимумом модели, однако в спектре смеси наблюдается сдвиг длинноволнового спада полосы с  $\lambda=364$  нм в область с  $\lambda>400$  нм, что обуславливает появление желтой окраски образующегося соединения. В ИК-спектрах смеси и исходных веществ различий не наблюдалось. Протекание реакции между модельным соединением и стабилизатором V при комнатной температуре, по-видимому, приводит к образованию комплексного соединения за счет донорно-акцепторного межмолекулярного взаимодействия. Мы предположили, что образование комплекса обусловлено донорной связью между атомом азота молекулы модели и фенольной OH-группой стабилизатора. Однако предпринятые попытки обнаружить комплекс с другими фенольными соединениями, в том числе и с салициловой кислотой не увенчались успехом. Вероятно, комплексы состоят из π-системы молекул модели и стабилизатора V; по литературным данным [17], теплота образования таких комплексов равна ~10 ккал/моль. При помощи калориметрического метода мы определили теплоту образования соединения, возникающего при смешении растворов модели и стабилизатора V в хлороформе: ее значение оказалось равным 10,9 ккал/моль.

Таким образом, можно полагать, что стабилизирующее действие стабилизатора V на первой стадии обусловлено образованием комплексных соединений макромолекулы ПФХ и стабилизатора V, которое в начальный момент термоокисления конкурирует или препятствует взаимодействию ПФХ с кислородом.

Представляло интерес проследить дальнейшее изменение в спектрах модели и стабилизатора в процессе их окисления при высоких температурах. В УФ-спектрах окисленной модели ( $400^\circ$ , 100 час.) наблюдается

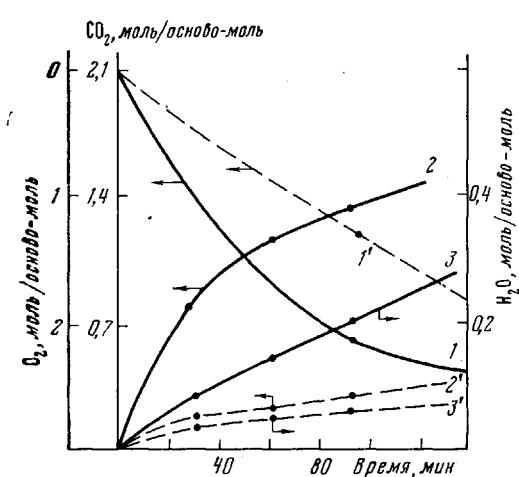


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода (1, 1'), выделения двуокиси углерода (2, 2') и воды (3, 3') из ПФХ без добавок и в присутствии стабилизатора V при термоокислительной деструкции.  $P_{O_2}=130$  тор; 1-3 - ПФХ без добавок, 1'-3' - ПФХ+2% V

Рис. 6. Электронные спектры поглощения в видимой области модельного соединения (1, 1'), стабилизатора V (2, 2') и их смеси (3, 3') в растворе в хлороформе. Концентрация раствора  $c \cdot 10^3$ , моль/л: 1 - 0,21; 2 - 0,42; 1' - 3,2; 2' - 6,5

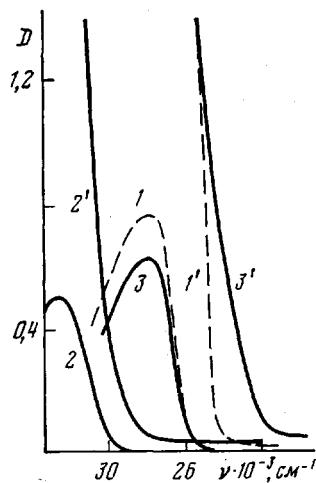
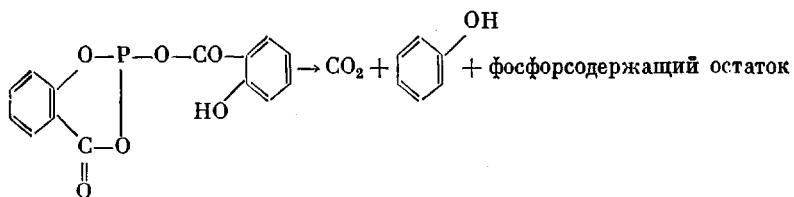


Рис. 6

максимум поглощения при  $\lambda=350$  нм и длинноволновое поглощение при  $\lambda>400$  нм, обуславливающее коричневый цвет окисленного образца. Одновременно наблюдается выделение двуокиси углерода и воды. Окисленная модель растворима в серной кислоте.

При окислении стабилизатора V при  $400^\circ$  образуется в основном бесцветная вязкая жидкость и твердый черный остаток. УФ- и ИК-спектры жидкости совпадают со спектром фенола. В ИК-спектрах окисленного стабилизатора V исчезает полоса  $1650\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая группе  $O-C=O$ . Очевидно, при воздействии тепла стабилизатор V разлагается с выделением  $CO_2$ , фенола и фосфорсодержащего остатка



ИК-спектр продукта взаимодействия модели и стабилизатора V свидетельствует об образовании графитоподобной ароматической структуры. Образующееся вещество не растворимо в серной кислоте. Следует указать,

что в продуктах, возогнавшихся из полимера, содержащего 2% V в процессе термоокисления при  $300^{\circ}$  в течение 2 час., а также из окисленной при  $400^{\circ}$  в течение 100 час. смеси модели и стабилизатора V по УФ- и ИК-спектрам наряду с исходным стабилизатором был обнаружен фенол. Общее количество возогнавшихся веществ не превышает  $\sim 0,3\%$  от массы полимера. Обнаружение фенола в возогнавшихся продуктах свидетельствует о том, что, по-видимому, в процессах термоокисления стабилизированного ПФХ в некоторой степени происходят и термические превращения самого стабилизатора.

Некоторые сведения о механизме действия фосфорсодержащих стабилизаторов может дать изучение образования сетчатой структуры ПФХ в присутствии стабилизаторов. Оказалось, что введение стабилизатора V в ПФХ приводит к ускорению накопления гель-фракции ПФХ уже при температурах  $270-300^{\circ}$ . Аналогичное ускорение образования сетчатой структуры было обнаружено ранее для стабилизированных полиимидов и полибензоксазолов. Ниже приведены данные по определению гель-фракции, образующейся при термоокислительной деструкции ПФХ ( $270^{\circ}$ ,  $P_{O_2} = 300 \text{ torr}$ ).

Полимер	ПФХ без добавки			ПФХ+2% V		
	25	40	50	25	40	50
Содержание гель-фракции, %	2,3	6,0	8,9	6,2	13,9	15,0

Данные элементного состава указывают на присутствие фосфора в сетчатой структуре стабилизированного ПФХ.

Таким образом, механизм действия стабилизатора V, по-видимому, представляет собой сложный комплекс реакций, включающих на первой стадии образование комплексных соединений макромолекулы полимера со стабилизатором и препятствующих тем самым окислению ПФХ, а также образование сетчатой фосфорсодержащей более термостабильной структуры полимера.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
25 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В 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 АН СССР, 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, Москва ИХФ АН СССР, 1972.
9. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974.
10. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A20, 772, 1978.
11. Пат. США 3575891, 1971.
12. 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.
13. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, М. Л. Доброхотова, В. Д. Воробьев, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1976, № 2, 41.
14. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, А. Б. Блюменфельд, Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, Г. В. Драгун, М. П. Радецкая, Пласт. массы, 1973, № 4, 64.
15. В. В. Гурьянова, Н. Г. Анненкова, Т. Н. Новоторцева, А. Б. Блюменфельд, В. А. Баранова, Ф. Ш. Малюкова, Л. А. Шестернина, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A20, 207, 1978.
16. Я. Г. Урман, Н. С. Забельников, С. Г. Алексеева, В. Д. Воробьев, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A20, 2236, 1978.
17. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967.

STUDY OF HIGH-TEMPERATURE STABILIZATION  
OF POLYPHENYLQUINAZINE

*Gur'yanova V. V., Volotschuk K. A., Zabel'nikov N. S., Akhmed-zade D. A.,  
Sakhnovskaya E. B., Tzeitlin G. M., Vorob'ev V. D., Kovarskaya B. M.,  
Korshak V. V.*

S u m m a r y

The stabilizing action of some phosphorus-containing compounds in thermooxidative degradation of polyphenylquinazine has been studied. It was shown that the rate of the mass loss of polyphenylquinazine at 400–450° was decreased by the additives in 1.5–2 times. The optimum concentration of the most effective stabilizer (2-salycyl-1,3-oxa-5,6-benzophosphorinone) is equal to 2–3%. The introduction of this stabilizer decreases the evolution of volatile products of the polyphenylquinazine degradation and the sorption of oxygen by a polymer. The mechanism of the inhibiting action of the high-temperature stabilizer is proposed.