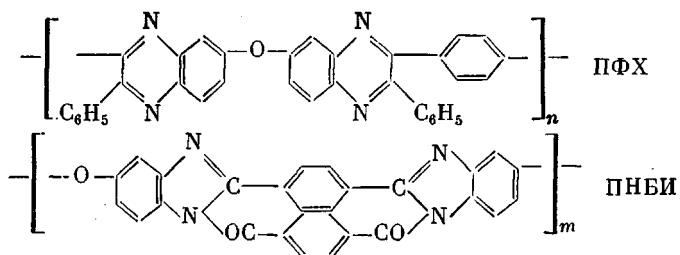


**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВЫЕ  
И НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,  
Власова И. В., Лека Т. В., Русанов А. Л.,  
Кронгауз Е. С.*

Цель настоящей работы – сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции полифенилхиноксалина (ПФХ), полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ), а также сополимеров, содержащих фенилхиноксалиновые и нафтоиленбензимидазольные циклы в разных соотношениях. Термическая и термоокислительная деструкция ПФХ и ПНБИ, отвечающих структурным формулам



была изучена в работах [1–3], и в настоящей работе полученные ранее результаты приводятся для сравнения.

Исследовали сополимеры, содержащие фенилхиноксалиновые и нафтоиленбензимидазольные фрагменты в мольном соотношении  $n:m=98:2$  (сополимер I), 95:5 (II), 90:10 (III), 80:20 (IV) и 60:40 (сополимер V).

Термическую и термоокислительную деструкцию изучали на тонкодисперсных порошках полимеров в интервале температур 250–600° по методикам, описанным в работах [1, 2]. Количество кислорода в процессе окисления составляло величину порядка 2,5 моля на элементарное звено полимера.

При исследовании термической деструкции сополимеров в вакууме было установлено (табл. 1), что начало разложения полинафтоиленбензимидазоло-фенилхиноксалинов независимо от содержания нафтоиленбензимидазольных фрагментов лежит в области высоких температур. При 500° потери веса всех сополимеров лежат в пределах 10–13 %. Повышение температуры деструкции приводит к увеличению глубины разложения сополимеров.

Начальная стадия распада сополимеров характеризуется образованием газообразных продуктов деструкции, среди которых были обнаружены водород, окись углерода и метан. Двуокиси углерода во всем исследованном интервале температур обнаружено не было (табл. 1).

При сопоставлении величин потери веса, а также количества образующихся продуктов деструкции видно, что изменение концентрации нафтоиленбензимидазольных фрагментов в макроцепях не оказывает существенного влияния на характер разложения сополимеров I–IV во всем исследованном интервале температур (табл. 1, рис. 1). Так, например, потери веса при нагревании в вакууме при 550° для сополимеров I–IV соответственно равны 23,9; 23,1; 21,2 и 22,6 %. Также незначительная разница наблюдается и в количествах образующихся продуктов разложения. Так, при той же температуре количества окиси углерода лежат в пределах величин 0,28–0,38 моля на элементарное звено.

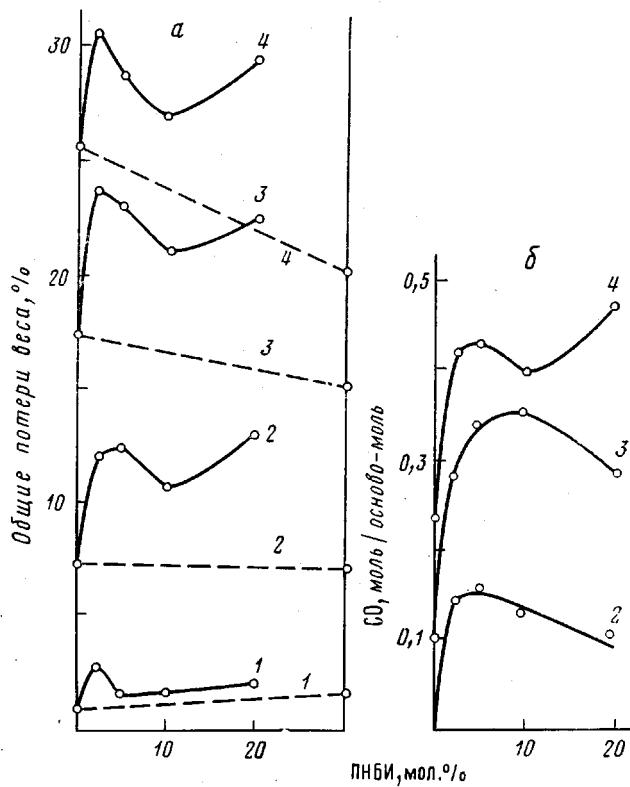


Рис. 1. Глубина разложения (а) и количество окиси углерода (б) при термической деструкции ПФХ, ПНБИ и сополимеров I–IV в зависимости от концентрации нафтоиленбензимидазольных фрагментов в полимерной системе при 450 (1), 500 (2), 550 (3) и 600° (4)

Здесь и на рис. 2 штриховые линии соединяют экспериментальные точки, соответствующие гомополимерам ПФХ и ПНБИ

Сравнение результатов деструкции сополимеров и ПФХ (табл. 1) показывает, что введение нафтоиленбензимидазольных фрагментов в структуру ПФХ не приводит к заметному изменению термических свойств последнего. Температурные границы начала разложения ПФХ и сополимеров практически одни и те же (450–475°), однако сополимеры подвергаются более глубокому разложению по сравнению с гомополимерным ПФХ.

Также следует отметить, что термостойкость сополимеров несколько ниже и по сравнению с ПНБИ (табл. 1).

Иная картина наблюдается при деструкции сополимеров в присутствии кислорода. Окисление сополимеров, характеризующееся началом поглощения кислорода наряду с образованием продуктов окисления, начинается в области температур 300–325°, что несколько выше по сравнению с ПФХ, начало окисления которого наблюдается при 250°.

Анализ результатов термоокислительной деструкции сополимеров и ПФХ свидетельствует о повышенной устойчивости сополимеров к воздействию кислорода во всем исследованном интервале температур, причем наиболее отчетливо это проявляется при 400°. Как видно из представленных в табл. 2 и на рис. 2 данных, количество поглощенного кислорода в ряду сополимеров I–IV остается практически одинаковым и соответственно равным 1,04; 0,92; 0,96 и 0,94 моля на элементарное звено. Исключение составляет лишь сополимер V, содержащий 40% нафтоиленбензимидазольных фрагментов, который поглощает 1,48 моля кислорода. Для ПФХ эта величина составляет почти 2 моля на элементарное звено.

Таблица 1

## Состав продуктов термической деструкции ПФХ, ПНБИ и их сополимеров I–IV

Полимер	Температура деструкции, °C	Общие потери веса, %	Количество низкомолекул. соед., %	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль		
				H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
ПФХ	450	0,9	0,9	Следы	—	—
	500	7,5	3,7	Следы	—	—
	550	17,4	9,6	0,13	0,10	—
	600	25,5	17,3	0,69	0,23	0,19
I	450	2,8	2,8	Следы	—	—
	500	12,1	11,1	0,01	0,14	—
	550	23,9	17,1	0,18	0,28	0,09
	600	30,5	21,3	0,38	0,42	0,16
II	450	1,4	1,4	Следы	—	—
	500	12,5	10,8	0,01	0,16	—
	550	23,1	17,9	0,18	0,34	0,07
	600	28,8	23,7	0,48	0,43	0,20
III	450	1,6	1,6	Следы	—	—
	500	10,6	9,7	Следы	0,13	—
	550	21,2	17,1	0,17	0,36	0,04
	600	27,1	23,7	0,65	0,39	0,17
IV	450	2,0	2,0	Следы	—	—
	500	13,2	11,9	0,02	0,11	—
	550	22,6	18,1	0,13	0,29	0,07
	600	29,4	21,1	0,57	0,47	0,16
ПНБИ	450	1,7	0,9	—	—	—
	500	7,1	5,8	Следы	0,01	—
	550	15,4	8,7	0,01	0,20	—
	600	20,4	11,4	0,06	0,59	—

Таблица 2

## Состав продуктов термоокислительной деструкции ПФХ, ПНБИ и их сополимеров I–V

Полимер	Температура деструкции, °C	Относительное количество поглощенного O <sub>2</sub> *	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль		
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
ПФХ	250	0,01	Следы	—	—
	300	0,05	0,06	Следы	Следы
	350	0,23	0,33	0,12	Следы
	400	0,79	0,89	0,56	0,01
I	300	0,11	Следы	Следы	—
	350	0,17	0,16	0,10	—
	400	0,42	0,43	0,22	Следы
II	300	0,03	Следы	—	—
	350	0,21	0,11	0,12	—
	400	0,38	0,20	0,16	Следы
III	300	0,02	0,03	Следы	—
	350	0,24	0,21	0,11	—
	400	0,37	0,63	0,22	Следы
IV	300	0,01	0,02	Следы	—
	350	0,12	0,10	0,10	—
	400	0,38	0,44	0,20	Следы
V	300	0,30	0,18	0,12	—
	350	0,43	0,41	0,22	Следы
	400	0,63	0,48	0,26	Следы
ПНБИ	300	0,06	0,12	0,04	—
	350	0,12	0,32	0,15	Следы
	400	0,76	1,37	0,40	0,01

\* Количество поглощенного O<sub>2</sub> рассчитано по отношению к исходному количеству.

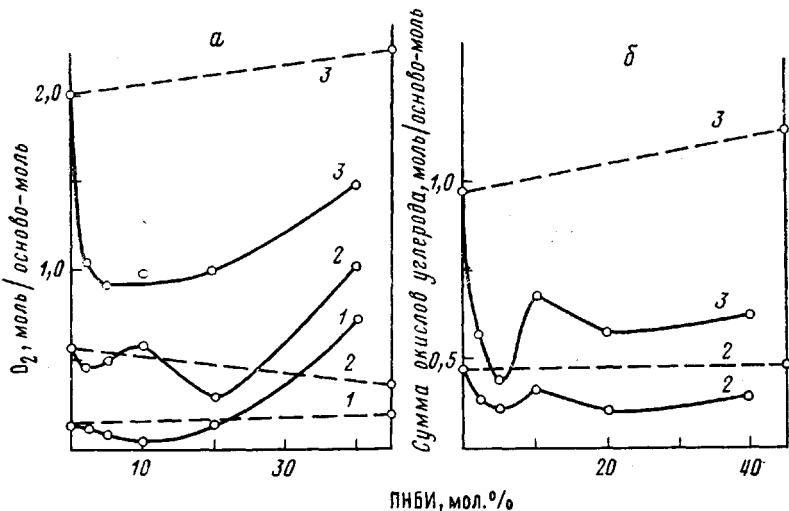


Рис. 2. Поглощение кислорода (а) и количество окислов углерода (б) при термоокислительной деструкции ПФХ, ПНБИ и сополимеров I–V в зависимости от концентрации нафтоиленбензимидазольных фрагментов в полимерной системе при 300 (1), 350 (2), 400° (3)

О повышении термоокислительной устойчивости также можно судить и по количеству образующихся продуктов окисления, основную массу которых составляют окислы углерода. Из полученных данных (табл. 2, рис. 2) видно, что до 5%-ной концентрации нафтоиленбензимидазольных фрагментов наблюдается значительное уменьшение количества выделяющихся окислов углерода по сравнению с ПФХ (для I и II это соответственно 0,65 и 0,36 моля на элементарное звено). Дальнейшее повышение концентрации нафтоиленбензимидазольных циклов в макроцепи (выше 5%) приводит к заметному увеличению количеств окислов углерода, и в ряду сополимеров III–V они имеют соответственно значения 0,85; 0,64 и 0,74 моля на элементарное звено. При окислении ПФХ при этой же температуре образуется 1,45 моля окислов углерода на элементарное звено полимера.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что введение нафтоиленбензимидазольных фрагментов в полифенилхинооксалиновые макроцепи приводит к значительному повышению их термоокислительной устойчивости, причем лучшими свойствами обладают сополимеры с минимальным (до 5%) содержанием нафтоиленбензимидазольных циклов в ПФХ. Следует отметить, что сополимеры имеют несколько лучшую устойчивость к термоокислению и по сравнению с ПНБИ.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, И. В. Власова, А. М. Берлин, Е. С. Кронгауз, Высокомолек. соед., A17, 2487, 1975.
2. 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.
3. Л. А. Микадзе, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1977.