

УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ БРОМИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,
Власова И. В., Беломоина Н. М., Кронгауз Е. С.,
Раубах Х., Фальк Б., Оэлерт Х.*

Изучена термическая и термоокислительная деструкция, а также самовоспламенение бромированных полифенилхиноксалинов. Установлено, что введение брома в макроцепи полимера приводит к понижению скорости окисления, особенно при высоких температурах.

В настоящей работе представлены результаты исследования самовоспламенения бромированных полифенилхиноксалинов (ПФХ) в нагретой окисляющей среде.

С целью оценки термических свойств ПФХ, содержащих в своей структуре бром, была изучена также их термическая и термоокислительная деструкция.

Объектами исследования являлись поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалин) (ПФХ-I), а также ПФХ, имеющие аналогичную структуру основного звена, содержащие 3,5 (ПФХ-II) и 13,8 вес.% брома (ПФХ-III) в макроцепи [1].

Синтез ПФХ-I осуществляли по методике [2]. Синтез бромированных ПФХ-II и ПФХ-III проводили следующим образом. К 0,01 молю 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в смеси хлороформ:метанол (10 : 1, об. доли) при комнатной температуре в токе аргона добавляли 0,01 моля 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и перемешивали 5 ч. К полученному полифенилхиноксалину добавляли 25 мл воды и перемешивали еще 30 мин. Затем по каплям вводили бром 3,2 г и 0,8 г брома в случае ПФХ-II и ПФХ-III соответственно. Через 3 ч реакционную массу высаживали в 10-кратный избыток этанола. Осадок полимера отфильтровывали, промывали этанолом, затем эфиром и сушили в вакууме ($0,13 \text{ Н}/\text{м}^2$) при 333 К.

Характеристика полученных продуктов: ПФХ-II – $\eta_{\text{пп}} = 1,25 \text{ дL/g}$, $T_{\text{размягч}} = 583 \text{ K}$; ПФХ-III – $\eta_{\text{пп}} = 0,95 \text{ дL/g}$ (в метокрезоле), $T_{\text{размягч}} = 573 \text{ K}$.

Исследование термической и термоокислительной деструкций проводили на тонкодисперсных порошках в диапазоне температур 523–873 К по методикам, описанным в работах [3, 4]. Количество кислорода в системе при изучении термоокислительной деструкции составляло величину порядка 2,5–3,0 моль/осново-моль полимера.

Изучение самовоспламенения полимеров проводили на тонкодисперсных порошках по методу контакта с горячим воздухом в диапазоне температур 923–993 К. Испытания проводили на установке, построенной по принципу установки, описанной в работе [5]. Установка состоит из керамической печи с электрообогревом. Регулирование и измерение температуры в печи осуществляли с помощью потенциометра КСП-4 с хромель-алюмелевой термопарой. Вторая термопара (тоже хромель-алюмелевая), находящаяся непосредственно над образцом, соединена с потенциометром «Siemens», на котором фиксируются изменения температуры с момента погружения образца в печь до его воспламенения.

Сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции бромированных ПФХ показало, что количество брома, введенного в макроцепь полимера, не оказывает существенного влияния на характер разложения ПФХ. В то же время следует отметить, что разложение бромированных ПФХ отличается от разложения обычных ПФХ. Эти различия

прежде всего проявляются в качественном и количественном составе продуктов разложения, а также в температурной области их выделения.

При исследовании процессов термической деструкции было показано, что ПФХ-II и ПФХ-III начинают разлагаться при 673 — 698 К. В этой температурной области наряду с потерями массы отмечается образование низкомолекулярных и газообразных продуктов деструкции. Из данных табл. 1 следует, что начало разложения бромированных ПФХ лежит в бо-

Таблица 1

Состав продуктов термической деструкции ПФХ

| Полимер | Температура деструкции, К | Общие потери веса, % | Количество низкомолекулярных соединений, % | Количество газообразных продуктов деструкции, моль/осново-моль | | | |
|---------|---------------------------|----------------------|--|--|------|-----------------|-----------------|
| | | | | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ |
| ПФХ-I | 673 | 0,3 | 0,3 | — | — | — | — |
| | 723 | 0,9 | 0,9 | Следы | — | — | — |
| | 773 | 7,5 | 3,7 | Следы | — | — | — |
| | 823 | 17,4 | 9,6 | 0,13 | 0,10 | — | — |
| | 873 | 25,5 | 17,3 | 0,69 | 0,23 | — | 0,19 |
| ПФХ-II | 673 | 2,7 | 2,7 | — | — | — | — |
| | 723 | 3,7 | 3,2 | Следы | 0,03 | 0,04 | — |
| | 773 | 23,5 | 18,4 | 0,04 | 0,13 | 0,02 | 0,02 |
| | 823 | 30,2 | 25,0 | 0,32 | 0,28 | 0,03 | 0,16 |
| | 873 | 33,6 | 28,7 | 0,83 | 0,31 | 0,03 | 0,20 |
| ПФХ-III | 673 | 3,0 | 3,0 | — | — | — | — |
| | 723 | 4,4 | 3,9 | Следы | 0,06 | 0,02 | — |
| | 773 | 12,4 | 10,9 | 0,03 | 0,15 | 0,04 | 0,03 |
| | 823 | 19,8 | 17,4 | 0,31 | 0,29 | 0,05 | 0,15 |
| | 873 | 24,1 | 20,5 | 1,09 | 0,40 | 0,08 | 0,24 |

лее низкой температурной области по сравнению с обычным ПФХ-I, разложение которого в вакууме, как было показано ранее [3], начинается выше 748 К, а образование газообразных продуктов деструкции отмечалось лишь при температурах выше 773 К.

Среди газообразных продуктов термолиза ПФХ-II и ПФХ-III были обнаружены водород, окислы углерода, метан. Следует отметить, что окись углерода при деструкции бромированных полимеров в вакууме (в отличие от ПФХ-I) выделяется уже на начальной стадии их разложения и ее количество растет с повышением температуры деструкции, достигая при 873 К значений 0,31 и 0,40 моль/осново-моль полимера (табл. 1), в то время как для ПФХ-I эта величина в аналогичных условиях составляет 0,23 моль/осново-моль.

Отличительной особенностью состава газообразных продуктов термического разложения бромсодержащих ПФХ является наличие в них двуокиси углерода, однако ее количество с ростом температуры деструкции меняется незначительно и не превышает значения 0,05 для ПФХ-II и 0,08 моль/осново-моль для ПФХ-III (табл. 1). Следует подчеркнуть, что при разложении ПФХ-I в тех же условиях во всем исследованном интервале температур не было обнаружено даже следов CO₂. Этот экспериментальный факт, по-видимому, обусловлен тем, что при бомбардировании ПФХ протекает частичное их окисление.

Несмотря на то, что ПФХ-II и ПФХ-III несколько уступают по термостойкости ПФХ-I и претерпевают более глубокие превращения при нагревании в вакууме, в целом их общая термическая устойчивость остается высокой.

Исследование деструкции бромированных ПФХ в присутствии кислорода показало, что характер их разложения мало отличается от характера

разложения небромированного ПФХ-І [4]. Температурные границы начала взаимодействия полимеров с кислородом и образования продуктов окисления, основную массу которых составляют окислы углерода, у всех трех ПФХ одни и те же (табл. 2). Количественное сопоставление полученных данных позволяет также заключить, что на начальной стадии окисления (до 623 К) исследуемые ПФХ ведут себя практически одинаково. Так, при 573 К ПФХ-ІІ поглощает 0,18, ПФХ-ІІІ — 0,15, а ПФХ-І — 0,13 моля кис-

Таблица 2

Состав продуктов термоокислительной деструкции ПФХ

| Полимер | Температура деструкции, К | Количество поглощенного О ₂ , моль/осново-моль | Количество газообразных продуктов деструкции, моль/осново-моль | | |
|---------|---------------------------|---|--|-------|----------------|
| | | | CO ₂ | CO | H ₂ |
| ПФХ-І | 523 | 0,02 | Следы | — | — |
| | 573 | 0,13 | 0,06 | Следы | Следы |
| | 623 | 0,55 | 0,33 | 0,12 | » |
| | 673 | 1,99 | 0,89 | 0,56 | » |
| | 723 | 2,95 | 1,07 | 0,98 | 0,01 |
| | 773 | 2,98 | 1,24 | 1,43 | 0,02 |
| ПФХ-ІІ | 523 | 0,09 | — | — | — |
| | 573 | 0,18 | 0,07 | 0,05 | Следы |
| | 623 | 0,31 | 0,16 | 0,12 | » |
| | 673 | 1,66 | 0,70 | 0,35 | » |
| | 723 | 2,35 | 0,99 | 0,67 | 0,01 |
| | 773 | 2,39 | 0,97 | 0,96 | 0,02 |
| ПФХ-ІІІ | 523 | 0,07 | — | — | — |
| | 573 | 0,15 | 0,06 | 0,06 | Следы |
| | 623 | 0,22 | 0,12 | 0,11 | » |
| | 673 | 1,78 | 0,68 | 0,43 | » |
| | 723 | 2,38 | 1,02 | 0,88 | 0,01 |
| | 773 | 2,39 | 0,94 | 1,17 | 0,03 |

лорода на элементарное звено полимера. Еще меньшая разница наблюдается в количествах образовавшихся продуктов окисления. Так, например, количество двуокиси углерода при 573 К для всех полимеров лежит в пределах 0,06 — 0,07 моль/осново-моль.

Однако при более высоких температурах окисления (623 К и выше) наблюдается некоторое повышение стойкости ПФХ-ІІ и ПФХ-ІІІ к действию кислорода по сравнению с ПФХ-І. Действительно, если ПФХ-І при 673 К поглощает практически 2 моля кислорода, то ПФХ-ІІ и ПФХ-ІІІ при той же температуре поглощают соответственно 1,66 и 1,78 моля О₂ на элементарное звено полимера (табл. 2). О некотором увеличении термоокислительной устойчивости при повышенных температурах можно судить также и по количеству выделившихся окислов углерода, которых несколько меньше у ПФХ-ІІ и ПФХ-ІІІ, чем у ПФХ-І (табл. 2).

Таким образом, введение брома в макроцепи ПФХ в целом не приводит к заметному понижению термостойкости полимеров. Напротив, в условиях термоокисления наблюдается некоторое повышение их стойкости к действию кислорода.

Особый интерес представляют исследования самовоспламенения ПФХ-І и его бромсодержащих аналогов. Для того, чтобы оценить влияние брома на горючесть ПФХ, были изучены полимеры с различным его содержанием (ПФХ-ІІ и ПФХ-ІІІ).

Сравнительное исследование горючести ПФХ при различных температурах показало, что время воспламенения образца уменьшается с повышением температуры (рис. 1, а). Причем для образцов ПФХ, содержащих

бром, время воспламенения имеет большую величину по сравнению с обычным ПФХ-І.

Также следует отметить, что начало воспламенения ПФХ-ІІІ, содержащего 13,8% брома, наблюдалось при более высокой температуре (953 К), в то время как ПФХ-І и ПФХ-ІІ воспламеняются уже при 923 К.

Известно [5], что горение полимеров может быть охарактеризовано зависимостью времени воспламенения от массы образца в постоянном пространстве при различных температурах окружающей среды. Данная зависимость при 953 К представлена на рис. 1, б, из которого видно, что увеличение массы образца приводит к линейному возрастанию времени θ ,

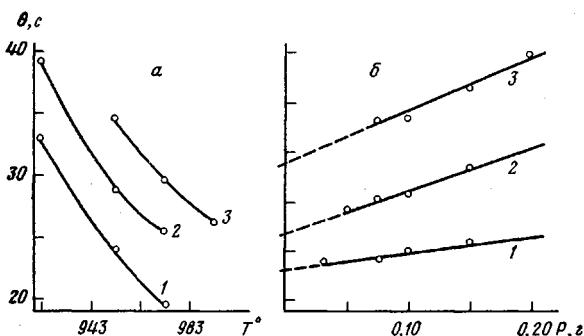


Рис. 1

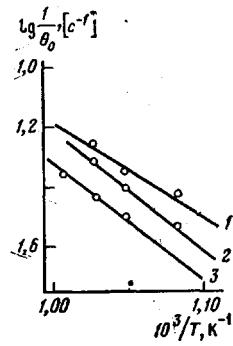


Рис. 2

Рис. 1. Изменение времени воспламенения θ образцов ПФХ-І (1), ПФХ-ІІ (2) и ПФХ-ІІІ (3) с одинаковой массой в зависимости от температуры окружающей среды (а) и от массы образца при температуре 953К (б)

Рис. 2. Зависимость констант скорости самовоспламенения ПФХ-І (1), ПФХ-ІІ (2) и ПФХ-ІІІ (3) от обратной температуры

необходимого для его воспламенения. Если, например, при 953 К для воспламенения образца ПФХ-ІІІ массой 0,075 г требуется 34,4 с, то для массы 0,2 г — 39,9 с.

С целью исключения влияния массы образца на время его воспламенения, а также для сравнения различных образцов полимеров проводится экстраполяция линейной зависимости масса — время при определенной температуре окружающей среды на нулевую массу (рис. 1, б). При этом точка пересечения с осью θ дает значение θ_0 , которое характеризует скорость самовоспламенения. Следует отметить, что в данном случае время, необходимое для нагревания образца до температуры начала его разложения, не учитывается, а предполагается, что нагревание образца протекает мгновенно [5].

Как видно из полученных данных, величина θ_0 выше для бромсодержащих ПФХ по сравнению с ПФХ-І, причем θ_0 имеет большее значение для образцов с большим содержанием брома во всем исследованном интервале температур. Так, если θ_0 при 953 К для ПФХ-І равно 22,3 с, то при этой же температуре θ_0 для ПФХ-ІІ и ІІІ соответственно имеют значения 25,5 и 31,2 с (табл. 3).

Анализ изменения θ_0 с ростом температуры позволил установить, что кинетика самовоспламенения в координатах Аррениуса ($\lg 1/\theta_0$ от $1/T$) описывается прямыми линиями (рис. 2). На основании полученных данных были определены эффективные энергии активации самовоспламенения. Для обычного ПФХ-І — это 56 кДж/моль, в то время как введение брома в макроцепь полимера приводит к возрастанию эффективной энергии активации. При этом следует заметить, что изменение количества брома в полимерной структуре не оказывает влияния на ее величину и для бромированных полимеров ПФХ-ІІ и ПФХ-ІІІ эффективная энергия активации имеет одинаковое значение, равное 77 кДж/моль (табл. 3).

Таким образом, экспериментально установлено, что введение брома в макроцепи ПФХ приводит к понижению скорости окисления полимеров, особенно отчетливо проявляющемуся при высоких температурах.

Таблица 3

Характеристика самовоспламенения ПФХ

| Полимер | Температура опыта, К | Время само-воспламенения, θ_0 , с | Эффективная энергия активации, кДж/моль |
|---------|----------------------|--|---|
| ПФХ-I | 923 | 26,7 | 56 |
| | 953 | 22,3 | |
| | 973 | 17,8 | |
| ПФХ-II | 923 | 34,4 | 77 |
| | 953 | 25,5 | |
| | 973 | 20,9 | |
| ПФХ-III | 953 | 31,2 | 77 |
| | 973 | 27,1 | |
| | 993 | 22,8 | |

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 615098 (СССР). Способ получения галогенированных полифенилхиноксалинов / *Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Фроммельт Х., Раубах Х.* – Опубл. в Б. И. 1978, № 26.
2. *Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н.* Синтез и свойства полифенилхиноксалинов. – Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, N 8, с. 1770.
3. *Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С.* О термической деструкции полифенилхиноксалинов. – Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, N 11, с. 2407.
4. *Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С., Кофман Н. М.* Термоокислительная деструкция полифенилхиноксалинов. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, N 3, с. 638.
5. *Miller B., Martin I. R., Meiser C. H.* The Autoignition of Polymers. – J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, N 2, p. 629.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.XII.1979

STUDY OF THE DEGRADATION AND SPONTANEOUS IGNITION
OF BROMINATED POLYPHENYLQUINOXALINES

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N.,
Vlasova I. V., Belomoina N. M., Krongauz Ye. S.,
Raubach H., Falk B., Oelert H.*

Summary

The thermal and thermooxidative degradation as well as the burning processes of brominated polyphenylquinoxalines have been studied. Decreasing of the oxidation rate at introducing of bromine into macrochains of a polymer (especially at elevated temperatures) is found.