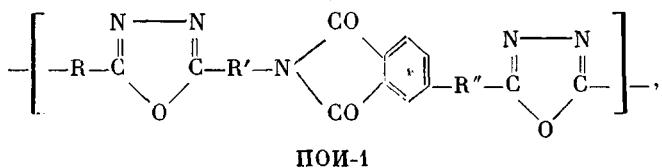


## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИОКСАДИАЗОЛИМИДОВ

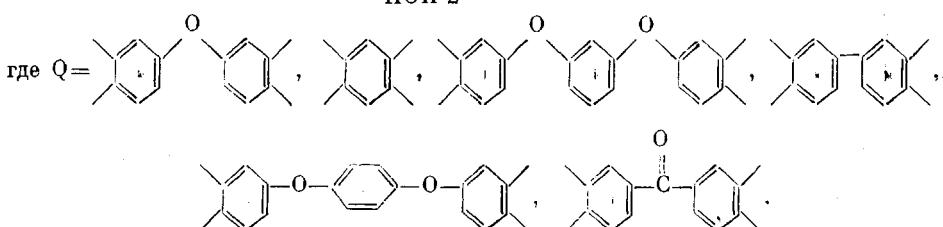
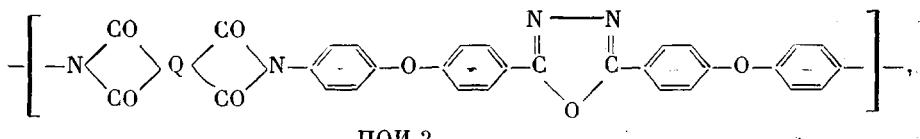
*Сазанов Ю. Н., Антонова Т. А., Федорова Г. Н.,  
Маричева Т. А., Киселева Т. М., Султангареев Р. Г.,  
Розинова Л. Г., Лопырев В. А.*

Поиски путей синтеза новых термостойких полимеров с использованием различных комбинаций ароматических и гетероциклических фрагментов в макромолекуле привели к получению ряда полимеров, в которых реализуется структура, состоящая из различных комбинаций имидных и оксацидазольных циклов, разделенных ароматическими звеньями. К таким полимерам относятся полиоксацидазолимиды [1], полиоксацидазоламиди-имиды [2], ряд полиимидов на основе диамина 2,5-бис-[4-(*n*-аминофеноксифенил)]-1,3,4-оксацидазола.

В связи с тем, что ароматический имидный цикл и оксацидазол являются достаточно термостабильными соединениями (это продемонстрировано на модельных соединениях в работах [3, 4] и на гетероциклических полимерах [5]), представляет интерес сравнить термостабильность полимерных соединений, содержащих эти гетероциклы в различных сочетаниях. С этой целью методами термогравиметрии, ДТА и частично сравнительного термоанализа исследован ряд образцов полиоксацидазолимидов общей формулы:



где R, R', R'' указаны в таблице, и



Для сравнения в аналогичных условиях изучена термостабильность поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксацидазола (ПФО) и полиимидов на основе дифенилоксид тетракарбоновой кислоты.

Использованные в работе соединения синтезированы в соответствии с методиками [1, 2, 6].

В таблице приведены результаты ТГА всех исследованных образцов, а на рис. 1 – примеры характерных кривых ТГА и ДТА представителей каждой из групп полимеров (иллюстрации кривых термического анализа отдельных образцов в одной серии нецелесообразны из-за незначительных количественных отличий вида этих кривых). Диапазонный контур темп-

**Температурно-весовые характеристики термоокислительной деструкции исследованных ПОИ-1**

Образец, №	R	R'	R''	T <sub>0</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>
1	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Нет	360	430	470	570
2		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	»	300	430	460	560
3		CONH	»	360	420	460	560
4	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Нет	360	450	470	560
5		CONH	»	340	400	430	520
6		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	»	320	420	450	560
7		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	300	420	450	560
8	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	360	450	470	570

Образец, №	T <sub>100</sub>	T' <sub>cp</sub>	T'' <sub>cp</sub>	P <sub>0</sub> при T <sub>0</sub>	Потеря веса (%) при температурах, °C		
					300—400	400—500	500—600
1	650	490	530	3	2	27	43
2	660	483	527	2	3	23	38
3	640	480	525	2	1	28	60
4	660	493	532	1	1	20	40
5	600	450	488	1	2	26	71
6	620	476	512	0	3	23	59
7	660	476	522	1	2	28	42
8	650	496	532	1	1	24	47

ратур кривых ТГА и ДТА показывает, что термоокислительной деструкции ПОИ-1 присущ двухстадийный характер. Первая стадия протекает в интервале температур 350—500°, а вторая, частично накладываясь на первую, с максимумом тепловыделения в области 560° заканчивается полным испарением образца при 620—660°. Количественные различия в температурных и весовых характеристиках термоокислительной деструкции ПОИ-1 (таблица) указывают на определенную зависимость деструкции от химического строения заместителей, соединяющих в элементарном звене ПОИ-1 имидные и оксациазольные циклы. Если не учитывать величину T<sub>0</sub>, которая, как правило, зависит от наличия примесей, не имеющих отношения к структуре полимера, то из сравнения средних индексов термостабильности T'<sub>cp</sub> и T''<sub>cp</sub>, отражающих сравнительную термостабильность образца до 50 и 100%-ной деструкции, для первых трех образцов ПОИ-1, отличающихся структурой R', рост термостабильности подтверждает установленный для многих ароматических полимеров порядок. Также можно отметить, что увеличение количества «шарнирных» феноксильных или амидных групп в элементарном звене ПОИ-1 приводит к определенному снижению его термостабильности (образцы 5—7). Там, где соединение имидного цикла с оксациазолом осуществляется через *n*- или *m*-фенилен или непосредственно (R'' отсутствует), термостабильность полимеров повышается (образцы 1, 4, 8). Таким образом, данному ряду гетероциклических полимеров присущи общие закономерности, связывающие строение ароматических заместителей с термостабильностью полимеров.

Чтобы оценить влияние оксациазольного цикла на термостабильность полиимida, важно в сопоставимых условиях сравнить ПОИ-1 с другими полигетероцикликами. С этой целью интересно рассмотреть термоокисление других полиимидов, содержащих оксациазол в диаминной компоненте (ПОИ-2). При сравнении кривых ТГА и ДТА полиимидов, синтезированных на основе 2,5-бис-[4-(*n*-аминофенокси)фенил]-1,3,4-оксациазола и ангидридов (Q): пиromеллитового, дифенил-, дифенилоксид-, резорцин-, гидрохинон- и бензофенонететракарбоновых кислот, наблюдается почти полное

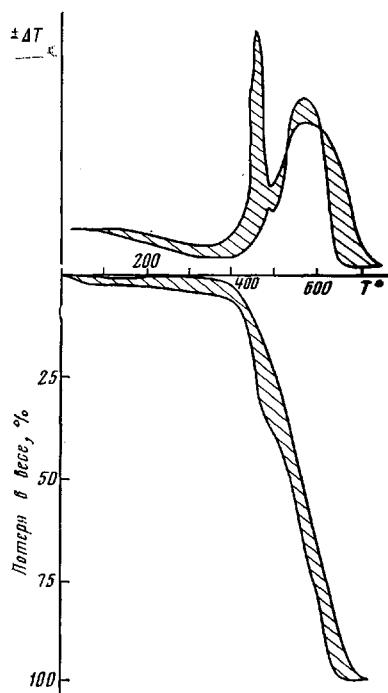


Рис. 1

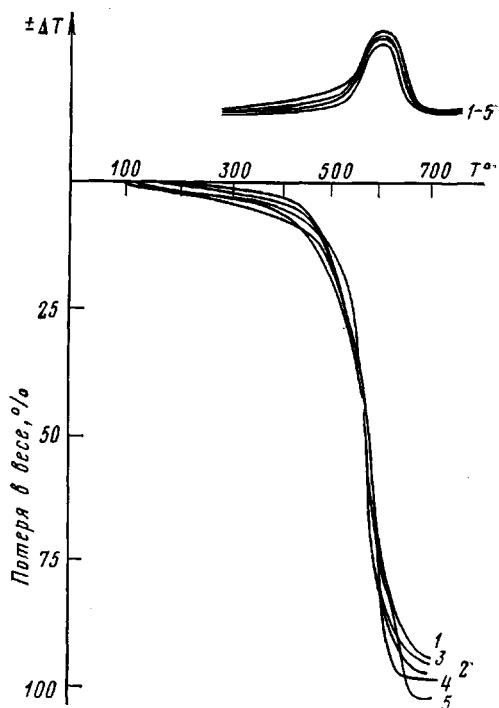
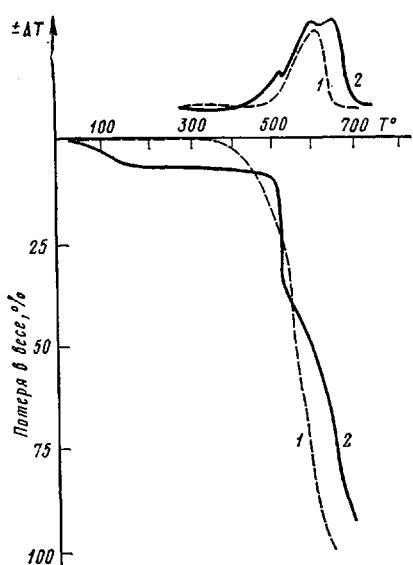
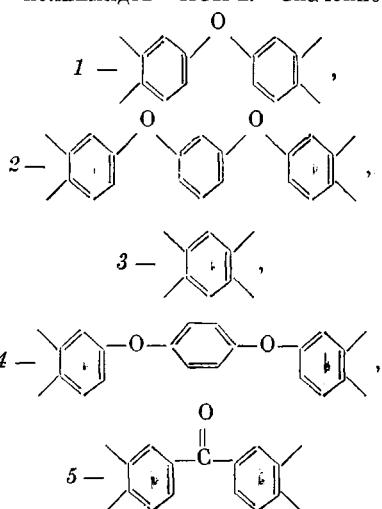


Рис. 2

Рис. 1. Диапазонный контур кривых ТГА и ДТА для образцов 1-8

Рис. 2. Кривые ТГА и ДТА анализа семейства полиимидов ПОИ-2. Значение  $Q$ :



Pgs. 3

совпадение их на всем протяжении термоокислительной деструкции (рис. 2). Этот факт свидетельствует об определяющем влиянии диаминного фрагмента на термоокислительную деструкцию полимида.

Если сравнить форму кривых ТГА и ДТА ПОИ-2 с представленными на рис. 3 кривыми ТГА и ДТА полипиромеллитимида, у которого оксацид-

Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА полипиромеллитимида (1) и полифениленоксациазола (2)

зольный цикл заменен на звено  $-O-$ , а также с аналогичными кривыми, полученными при термоокислительной деструкции ПФО, то можно отметить, что влияние оксадиазольного цикла на термоокислительную деструкцию ПОИ-2 слабо заметно. Форма кривых ТГА и ДТА лишь незначительно напоминает двухстадийную деструкцию ПФО и больше соответствует ходу термоокислений полипиромеллитимида (ПИ), содержащего в диаминной компоненте несколько феноксильных групп. Более заметно сходство процесса термоокислительной деструкции образцов ПОИ-1 и ПФО; это и понятно, так как для ряда образцов ПОИ-1 их структура больше сопоставима с ПФО, чем с ПОИ-2. Можно отметить, что термоокислительная стабильность ПФО несколько превосходит термоокислительную стабильность ПОИ-1 на ранней стадии распада цепи; по сравнению с ПОИ-2 она выше

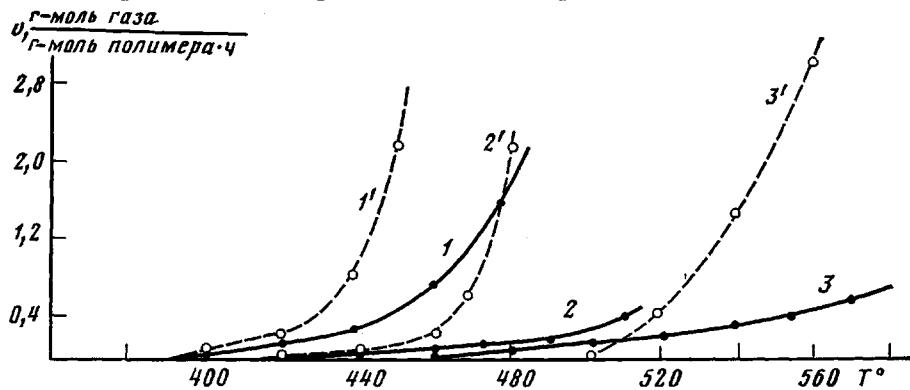


Рис. 4. Кривые газовыделения  $\text{CO}+\text{CO}_2$  при термоокислении (1, 1'), термогидролизе (2, 2') и термодеструкции (3, 3') ПФО (1-3) и ПИ (1'-3')

на заключительной стадии деструкции. Таким образом, изучение термоокислительной деструкции образцов гетероциклических полимеров, содержащих имидные и оксадиазольные циклы, дает возможность определить сравнительный вклад каждой структуры в термостабильность всего полимера. Проведенные сравнения свидетельствуют о том, что увеличение содержания в полимере оксадиазольных циклов приводит к повышению его термоокислительной стабильности. При этом необходимо отметить, что определенный вклад в увеличение термоокислительной стабильности вносят особенности структуры ПФО.

Высокая жесткость макромолекул ПФО обеспечивает повышенную термостабильность этого полимера по сравнению с похожим по строению ПОИ-1, но обладающим большей подвижностью за счет «шарнирных» групп, а также за счет присоединения соседних оксадиазольных групп через *m*-фенилен, а не *n*-фенилен, как в ПФО.

Кривые ТГА и ДТА динамического термоокисления ПИ и ПФО различаются по стадиям потери веса и по реперным температурам. При изотермическом нагревании кинетика деструкции углеродного скелета ПИ и ПФО, по данным газовыделения в условиях термодеструкции, термоокисления и термогидролиза, также свидетельствует о большей стабильности жесткоцепного ПФО по сравнению с гибкоцепным ПИ (рис. 4). Таким образом, «шарнирные» группы оказывают определяющее влияние на термостабильность полигетероциклов различного строения. Роль этого фактора особенно заметна на фоне преимущественной термостабильности модельных имидных соединений по сравнению с модельными соединениями 1,3,4-оксадиазола [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адрова Н. А., Котон М. М., Маричева Т. А., Березко Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 11, с. 824.

2. Адрова Н. А., Котон М. М., Маричева Т. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 12, с. 900.
3. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Щербакова Л. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 594.
4. Воронков М. Г., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Султангареев Р. Г., Розинова Л. Г., Антонова Т. А., Кузнецова Н. П., Лопырев В. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 1, с. 115.
5. Русанов А. Л., Батиров И. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 12, с. 2418.
6. Sazanov Yu. N., Florinsky F. S., Koton M. M. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 8, p. 781.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30.VII.1981

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

УДК 541.64:539.199:543.422.23

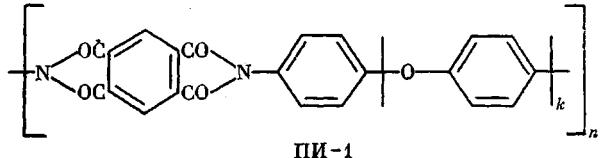
## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКНАХ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР

*Горяйнов Г. И., Кольцов А. И.*

Немногочисленные данные о молекулярной подвижности в полиимидах [1–3] получены для изотропных пленок и порошков. Представляется интересным исследование ориентированных полиимидов, дающее более детальную информацию о молекулярном движении, в частности сведения о его анизотропии. Ранее уже сравнивали зависимости второго момента от угла  $\phi$  между осью полиимидного волокна и магнитным полем при температурах – 77 и 293 К и был сделан вывод о том, что при комнатной температуре доминирующей формой внутримолекулярного движения являются крутильные колебания циклов [4–6].

В настоящей работе исследуется подвижность ориентированных полиимидных волокон в широком интервале температур по зависимости второго момента линий ЯМР от температуры.

Объектами для исследования служили частично-кристаллические полипиромеллитимиды с высокой ориентацией цепей в кристаллических областях и низкой – в аморфных (доминирующей конформацией цепей в этих полимерах является плоский транс-зигзаг [7])



где  $k=3, 4$  – полиариленимиды с полужесткими слабосвернутыми макроцепями, имеющими высокую среднюю ориентацию [8]

