

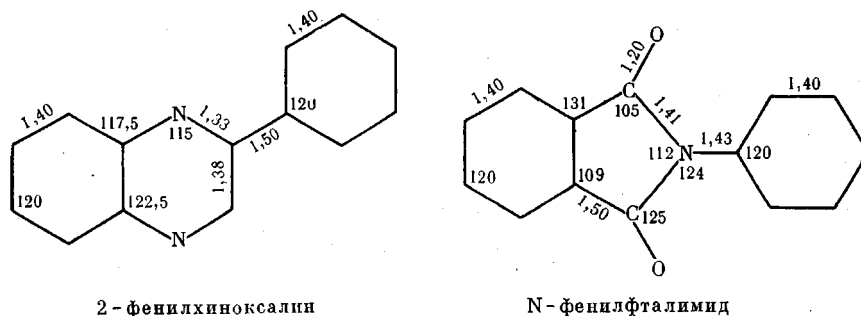
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Вдовина А. Л., Рябой В. М., Блюменфельд А. В.

Внешние проявления термоокисления органических термостойких полимеров — полигетероариленов (ПГА) весьма невыразительны по сравнению с алифатическими полимерами: вне зависимости от структуры ПГА летучие продукты их окисления состоят из окислов углерода и воды, быстрое сшивание макромолекул препятствует наблюдениям распада макроцепей и т. д. Может быть, поэтому многочисленные исследования разложения ПГА в присутствии кислорода (например, [1–6]) так и не привели к полному пониманию процесса и раскрытию связи термостабильности и химической структуры этих полимеров. При таком дефиците экспериментальной информации представлялось заманчивым обратиться к квантово-химическим методам для определения электронного строения и реакционной способности ПГА. Предпринимавшиеся попытки [7] установления корреляции между термоокислительной стабильностью ПГА и энергией высшей занятой молекулярной орбитали не способствовали выяснению механизма термоокисления.

В данной работе исследовали гетероароматические соединения, моделирующие отдельные фрагменты макроцепи сравнительно нового, но весьма перспективного в практическом отношении ПГА — полифенилхиноксалина (ПФХ) и наиболее известного и широко применяемого в различных областях техники ПИ.

Проведенный ранее анализ кинетики поглощения O_2 и выделения окислов углерода — основных кислородсодержащих продуктов деструкции при старении ПФХ и ПИ показал, что в начальный период окисления

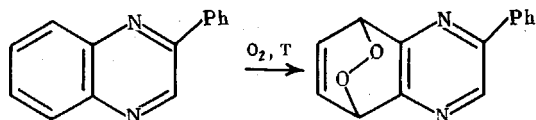


Схема

более 50% поглощенного кислорода связывается полимерами [8]. Однако спектральные методы и йодометрия не выявили кислородсодержащие структуры. Можно полагать, что первичными продуктами окисления являются трудно анализируемые эндоперекиси, которые были, в частности, обнаружены при фотоокислении ароматических гетероциклических соединений [9, 10]. Мы исходили из предположения, что эндоперекись образуется на ароматическом ядре в *para*-положении. При этом происходит изменение исходной π -системы соединения, отвечающее локализации двух π -электронов в 1,4-положениях ароматического кольца. Соответствующее изменение π -электронной энергии можно рассматривать как энергию локализации L_π [11]. Величину L_π можно выбрать в качестве меры вероятности образования эндоперекиси. Чем больше L_π (по абсолютной величине), тем менее выгодно присоединение O_2 , а следовательно, тем более устойчив полимер к окислению.

Для расчета L_{π} применен полуэмпирический квантово-химический метод Паризера — Парра — Попла (ППП) [12]. Использован стандартный набор параметров, подбиравшийся для расчета реакционной способности [13]. Длины всех типов связей и величины валентных углов, встречающихся в рассчитываемых соединениях, приведены на схеме. Предполагалось, что все соединения имеют плоское строение. Структура фталимидного цикла принята на основании имеющихся в литературе данных о кристаллическом строении N-(4-дифениламино)фталимида [14] и N,N'-диметилдимида пиромеллитовой кислоты [15]. Связь между фенильными циклами выбрана равной 1,50 Å [16]. Поскольку структура молекулы хиноксалина не исследована, гетероцикл хиноксалинового фрагмента моделировали на основании данных о структуре пиперазина [17], а конденсированному с ним ароматическому кольцу присвоено строение бензола [18]. Вариация длин связей в пределах 0,05 Å и валентных углов в пределах $\pm 5^\circ$ не влияет на результаты расчетов и выводы, сделанные в работе.

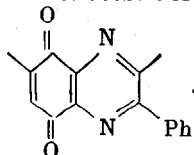
L_{π} определяли как разность энергий π -электронов исходного соединения $E_{\pi}^{(0)}$ и эндоперекиси E_{π} . E_{π} представляет собой сумму энергии π -электронов фрагментов эндоперекиси и энергии двух π -электронов, выключенных из системы сопряжения в результате присоединения O_2 . Например, для 2-фенилхиноксалина



$L_{\pi} = E_{\pi}^{(0)} - E_{\pi}$, где $E_{\pi} = E_{\pi 1} + E_{\pi 2} + E_{\pi 3}$; $E_{\pi}^{(0)}$ — энергия π -электронов 2-фенилхиноксалина; $E_{\pi 1}$ — энергия двух локализованных π -электронов; $E_{\pi 2}$ — энергия π -электронов 2-фенилпиперазина; $E_{\pi 3}$ — энергия π -электронов фрагмента $-C=C-$.

Из литературных данных об окислении соединений, содержащих в молекуле имидный цикл, известно [19], что наиболее нестабильны к воздействию O_2 ароматические ядра аминной составляющей. Поэтому целесообразно было рассчитать L_{π} для случая образования эндоперекиси с участием ароматических ядер кислотного и аминного компонентов модельных соединений полиимида и кетонного и аминного фрагментов модельных соединений ПФХ.

Как следует из таблицы, полученные значения L_{π} всех соединений меньше для аминной составляющей, что свидетельствует о большей ее уязвимости к атаке кислорода по сравнению с кислотным и кетонным компонентами. Эти результаты хорошо согласуются с упомянутыми выше литературными сведениями и нашими данными исследования термоокисления ПФХ и его модельных соединений. Так, изучение разложения ПФХ в атмосфере кислорода, содержащего метку-изотоп $^{18}O_2$, показало, что более 40% выделяющейся при окислении двуокиси углерода содержит один атом кислорода из макромолекулы и один из атмосферы. Полученная $C^{16}O^{18}O$ может образоваться только с участием кислорода эфирной связи аминного компонента. Высокое содержание этого продукта свидетельствует о преимущественном разложении аминного фрагмента ПФХ. О меньшей стабильности аминной составляющей свидетельствуют и результаты по окислению модельных соединений ПФХ. В ИК-спектрах соединений, подвергнутых окислению, наблюдается появление новой полосы поглощения в области 1625–1640 cm^{-1} (рисунок), которая может быть отнесена [20] к колебаниям карбонильных групп в структурах хиноидного типа:




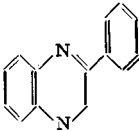
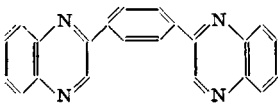
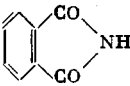
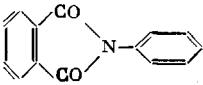
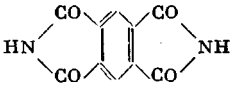
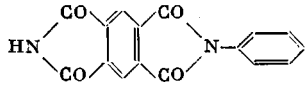
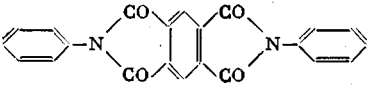
Прямое доказательство меньшей устойчивости амин-

ного компонента — данные хромато-масс-спектрометрии, согласно которым основной продукт разложения — 2,3-дифенилпиперазин, который получается в результате полного окисления ароматического кольца аминной составляющей. Хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами свидетельствует о возможности образования перекисей цик-

лического строения как первичных продуктов термоокисления гетероароматических структур.

Проведенное сопоставление показывает, что величина L_{π} может быть использована для сравнительной качественной оценки термоокислительной устойчивости различных фрагментов макроцепи ПГА. Кроме того, L_{π}

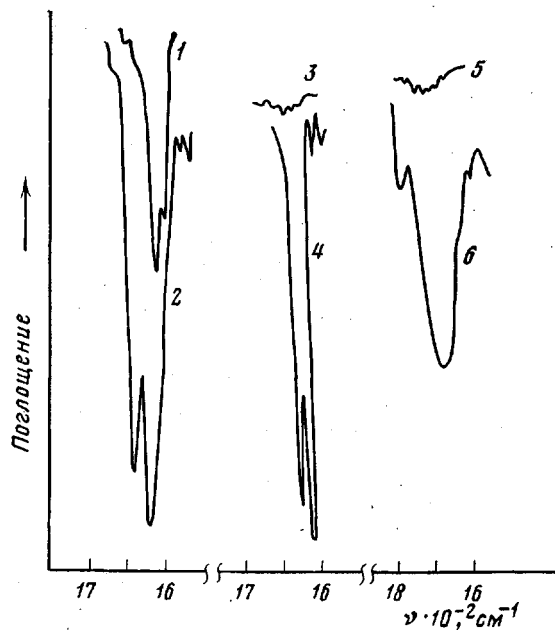
Энергия локализации π -электронов модельных соединений ПФХ и ПИ

Структурная формула	L_{π} , эВ	
	аминный компонент	кислотный или кетонный компонент
	5,75	—
	5,76	6,42
	5,76	6,68
	—	6,95
	6,33	6,96
	—	7,48
	6,18	7,33
	6,32	7,34

может служить критерием относительной окислительной стабильности полимеров. Представленные в таблице результаты показывают, что L_{π} ниже для соединений хиноксалинового ряда, которые, как и соответствующие полимеры [8], уступают по термостабильности структурам, содержащим имидовый цикл. Ниже для примера приведены данные по устойчивости к воздействию O_2 модельных соединений ПФХ и ПИ.

Модельное соединение	2,3-дифенилхиноксалин	N-фенилфталамид
O_2 , моль/осново-моль	0,26	0,025
CO_2 , моль/осново-моль	0,19	0,018

Таким образом, применение L_{π} в качестве индекса реакционной способности взаимодействия ПГА с O_2 позволило показать вероятность образования эндоперекисей как первичных продуктов окисления ПГА и предложить критерий окислительной стабильности как полимеров, так и фрагментов их макромолекул.



ИК-спектры модельных соединений ПФХ до окисления (1, 3, 5) и после окисления (2, 4, 6):
 1, 2 — 6,6'-окси-бис-(2,3-дифенилхиноксалин); 3,
 4 — 2,2'-(1,4-фенилен)-бис-(3-фенилхиноксалин);
 5, 6 — 2,3-дифенилхиноксалин (300°, 100 ч)

Авторы благодарны Н. Н. Вайнбергу за предоставление программы для расчета, а также Н. Г. Анненковой и Н. С. Забельникову за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 411.
2. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971, с. 296.
3. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 419.
4. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 301.
5. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 264.
6. Бессонов М. И., Котон М. М., Гудряевцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, с. 308.
7. Кособуцкий В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1973, с. 28.
8. Вдовина А. Л., Блюменфельд А. Б., Анненкова Н. Г., Забельников Н. С., Емельянова Л. Н. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1983, с. 20.
9. White E. H., Harding M. J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 24, p. 5686.
10. Kurtz D. W., Shechter H. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1966, № 19, p. 689.
11. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969, с. 304.
12. Parr R. G. The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. A lecture — note and reprint volume. N. Y.— Amsterdam: W. A. Benjamin Inc. Publ., 1964, p. 540 (Frontiers in Chemistry).
13. Kuthan J., Danihel I., Skala V. Collect Czechosl. Chem. Commun., 1978, v. 43, № 2.
14. Магомедова Н. С., Гинзбург С. Л., Новаковская Л. А., Звонкова З. В. Кристаллография, 1978, т. 23, № 3, с. 511.
15. Булгаровская И. В., Смелянская Э. М., Федоров Ю. Г., Звонкова З. В. Кристаллография, 1977, т. 22, № 1, с. 184.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 544.
17. Wheatlau P. I. Acta crystallogr., 1967, v. 10, № 3, p. 182.
18. Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1698.
19. Gaudiana R. A., Conley R. T. J. Macromolec. Sci. A, 1970, v. 4, № 7, p. 1599.
20. Hadzi D., Sheppard H. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 11, p. 5460.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
30.X.1984