

УДК 541.64.536.4

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДОВ

© 1998 г. В. А. Крайкин*, А. В. Шитиков*, Т. Н. Колосова**,
С. Н. Салазкин**

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

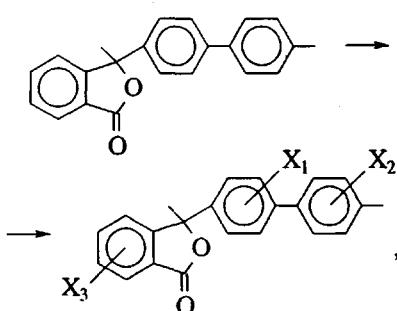
Поступила в редакцию 04.02.98 г.
Принята в печать 26.02.98 г.

Исследовано влияние природы и концентрации галогена на термо- и огнестойкость полидифениленфталида. Показано, что концентрационные зависимости температуры начала разложения галоидзамещенных полидифениленфталидов в инертной среде, термостабильности этих полимеров на воздухе и кислородного индекса имеют экстремальный характер. Обнаружено, что стабилизирующий эффект от введения в полимерную цепь атомов брома выше, чем при использовании хлора. Установлены зависимости выхода кокса от содержания атомов галогенов в полимерах и приведены их корреляционные уравнения. Показана возможность применения бромзамещенных полидифениленфталидов качестве добавок, ингибирующих реакции термоокислительной деструкции полиариленфталидов.

Метод стабилизации полимеров, основанный на введении галоидов, имеет широкое применение [1, 2].

Существует два традиционных подхода к получению галоидсодержащих полимерных материалов с повышенной термостабильностью и огнестойкостью. Первый заключается во введении в полимерную композицию галоидсодержащих добавок – низкомолекулярных (неорганических и органических) и высокомолекулярных соединений. Второй подход предполагает получение галоидсодержащих полимеров путем проведения полимеризации (поликонденсации) галоидсодержащих мономеров и путем химической модификации полимерной цепи. Во втором случае галоид находится в химически связанном состоянии и выделяется лишь в виде продуктов деструкции при разложении полимера, в то время как низкомолекулярные добавки склонны к выпотеванию, летучи, и многие из них токсичны.

В настоящей работе изучена термостабильность замещенных в ароматическое ядро образцов полидифениленфталидов, полученных прямым галоидированием полимера



где $X_1, X_2, X_3 = Cl$; $X_1, X_2 = Br$, $X_3 = H$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромирование полидифениленфталида проводили жидким бромом. В колбу объемом 25 мл, содержащую 0.5 г полимера, добавляли 5 мл брома,

колбу закрывали и выдерживали при комнатной температуре заданное время. По истечении времени реакции непрореагировавший бром отделяли декантацией, набухшую полимерную массу растирали под слоем метанола, промывали на фильтре метанолом, серным эфиром и сушили в вакууме при 80°C в течение 8 ч. Затем образец переосаждали из раствора в хлороформе в метиловый спирт и сушили при 200°C в течение 8 ч.

Хлорирование полидифениленфталида проводили в замкнутой системе в условиях равновесия жидкого хлора и его паров. Для этого в охлажденный до -78°C стальной автоклав объемом 18 мл, содержащий 0.5–2.0 г полимера, конденсировали необходимое количество хлора, затем автоклав закрывали и выдерживали при комнатной температуре. По окончании реакции автоклав вновь охлаждали (-78°C), открывали, выдували хлор азотом, а полимер обрабатывали так же, как и после бромирования.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца 100 мг. Изотермический анализ осуществляли на воздухе в статических условиях. Навеска образца (пленка толщиной ~30 мкм) 100 мг, точность поддержания температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Кислородный индекс (КИ) определяли на полимерных пленках толщиной 100 мкм по ГОСТ 21793-76, коксовое число (КЧ) – при 800°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из главных причин термо- и огнестойкости полигетероариленов различных классов (поликетонов, полиэфиров, полиамидов) [2], синтезированных на основе фталидсодержащих мономеров, связана с термическими превращениями фталидной группы. Выделение двуокиси углерода и образование плотной полимерной сетки в результате разрыва фталидного цикла приводит к понижению концентрации кислорода в зоне пиролиза и уменьшению выхода низкомолекулярных горючих продуктов деструкции. Формирующиеся

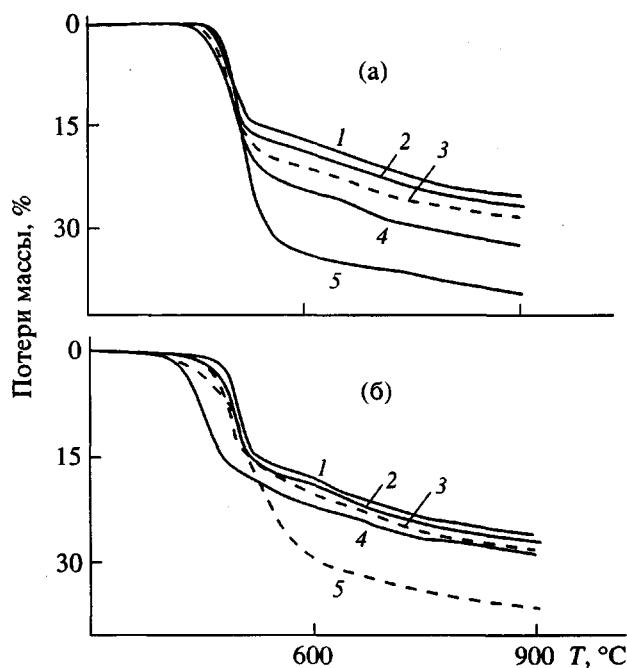


Рис. 1. Кривые динамического ТГА в аргоне полидифениленфталидов с различным содержанием атомов брома (а) и хлора (б) в полимерной цепи. Число атомов галогена на звено: а – 0 (1), 0.05 (2), 0.2 (3), 0.4 (4) и 0.9 (5); б – 0 (1), 0.1 (2), 0.17 (3), 0.6 (4) и 2.1 (5).

на глубоких степенях конверсии углеродные слои, характеризующиеся низкой теплопроводностью и газопроницаемостью [2–4], затрудняют диффузию газообразных горючих продуктов разложения, уменьшают интенсивность теплового переноса и скорость проникновения кислорода к внутренним слоям полимера. Поэтому все фталидсодержащие полигетероарилены характеризуются высокими значениями КЧ и КИ.

По данным динамического ТГА (рис. 1), деструкция галоидсодержащих полидифениленфталидов в инертной среде протекает в две стадии. Потери массы на первой (быстрой стадии) пропорциональны содержанию атомов галогена в полимерной цепи. Поскольку атомный вес увеличивается в ряду H < Cl < Br, потери массы увеличиваются в той же последовательности. Концентрационная зависимость температуры начала разложения имеет экстремальной характер. С ростом содержания галогена температура начала разложения полимеров $T_{\text{n.p.}}$ сначала понижается, а

Температуры начала разложения галоидзамещенных полидифениленфталидов

Галогены, атом/звено	$T_{\text{н.р.}}^*, ^\circ\text{C}$
0/0.10	473/471
0.05/0.17	465/463
0.015/0.32	467/462
0.20/0.60	468/427
0.30/2.10	470/463
0.40/-	474/-
0.90/-	480/-

Примечание. В числителе – количество атомов брома, в знаменателе – хлора.

* Определены по методу касательных.

затем увеличивается: для бромзамещенных в меньшей, а для хлорзамещенных – в большей степени (таблица).

В порядке уменьшения выхода коксового остатка исследованные полимеры образуют следующий ряд: незамещенные полимеры > хлорированные > бромированные. Выход кокса определяется устойчивостью связей C-Hal, которая

уменьшается в той же последовательности: C-H (402–415 кДж/моль) < C-Cl (331) < C-Br (276 кДж/моль) [5]. Увеличение содержания атомов галогенов приводит к уменьшению выхода кокса (КЧ). Зависимости между КЧ и концентрацией атомов галогенов (рис. 2) описываются уравнениями прямой линии

$$\text{КЧ}_{800}^{\text{Br}} = -16c_{\text{Br}} + 76.5 \quad (1)$$

$$\text{КЧ}_{800}^{\text{Cl}} = -5c_{\text{Cl}} + 75, \quad (2)$$

где КЧ₈₀₀ – коксовое число при 800°C, c_{Br}, c_{Cl} – содержание галогенов, атом/звено.

Как видно из рис. 2, зависимости КИ от содержания атомов галогенов в полимерной цепи замещенных полидифениленфталидов также имеют экстремальный характер с максимумом в области содержания брома и хлора ~0.3–0.5 атом/звено. Природа галогена мало сказывается на огнестойкости галоидзамещенных полимеров: концентрационные кривые КИ для хлора и брома практически совпадают. Особо следует отметить высокое значение КИ у исходного, незамещенного полидифениленфталида, который на четыре единицы выше аналогичного показателя для близкого по строению поликарбоната на основе фенолфталеина [2] (42 против 38%).

Для предсказания горючести полимеров, содержащих в цепи гетероатомы и образующих при пиролизе кокс, Van Krevelen предложил корреляционное уравнение, выражающее функциональную зависимость между КИ и КЧ [6]

$$\text{КИ} = 0.4\text{КЧ} + 17.5 \quad (3)$$

В дальнейшем во многих исследованиях было показано, что хотя КИ и КЧ зависят от химического строения полимерной цепи, и для полимеров разных классов значения коэффициентов этого уравнения различны, увеличение КЧ как правило приводит к росту КИ.

Для галоидсодержащих полигетероариленов, имеющих помимо атомов галогенов другие гетероатомы, такой характер зависимости часто не

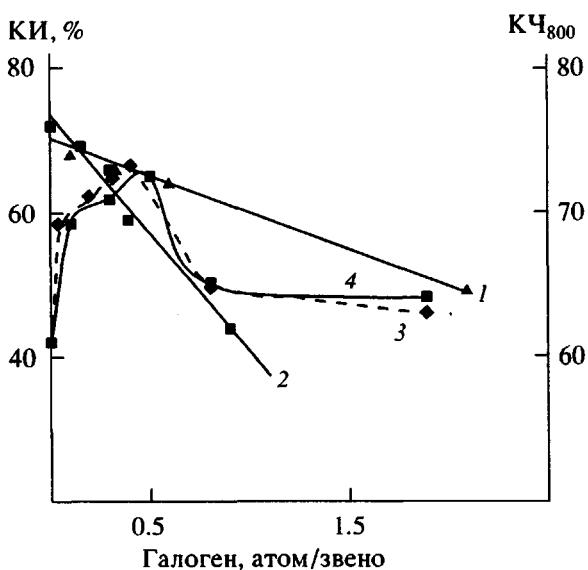


Рис. 2. Концентрационная зависимость КЧ (1, 2) и КИ (3, 4) для хлорированных (1, 4) и бромированных полидифениленфталидов (2, 3).

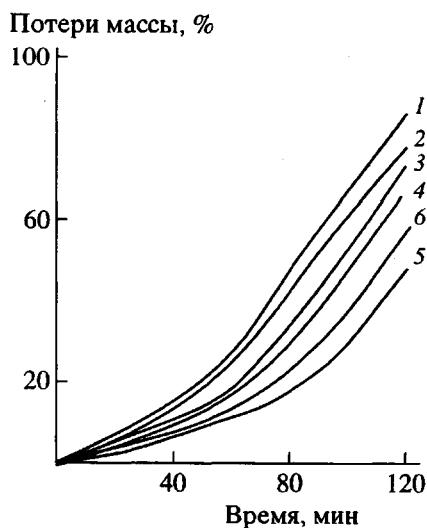


Рис. 3. Потери массы на воздухе при 450°C для замещенных полидифениленфталидов с содержанием брома 0 (1), 0.05 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.9 (5) и 2 атом/звено (6).

соблюдается. Только лишь для карбоцепных полимеров, содержащих атомы F, Cl и Br, однотипные уравнения имеют предсказательную силу [7].

И в случае исследованных в настоящей работе полимеров зависимости КИ от КЧ не могут быть описаны простым уравнением. По мере роста КЧ кислородный индекс сначала увеличивается, а затем резко падает. Это обусловлено тем, что на первом участке изменение КИ и КЧ происходит симбатно с изменением содержания галогенов в полидифениленфталидах, а на втором – антибатно.

В работе Рафикова [8] было показано, что при введении атомов галогенов в полимерную цепь полигетероариленов повышается не только огнестойкость, но и термоокислительная стабильность этих полимеров при температурах, значительно более низких, чем те, которые развиваются в зоне пиролиза на границе образца с открытый пламенем.

Как видно из кинетических кривых потерь массы, полученных в условиях изотермической деструкции замещенных полидифениленфталидов (рис. 3), с увеличением содержания галогена в полимерной цепи потери массы сначала понижаются, а затем вновь возрастают. Более наглядно экстремальный характер термостабильности прослеживается на концентрационных зависимостях потерь массы (рис. 4). Стабилизирующий эффект от введения хлора отмечен в очень узком интервале концентраций галогенов, а его оптимальное содержание составляет 0.05–0.08 атома

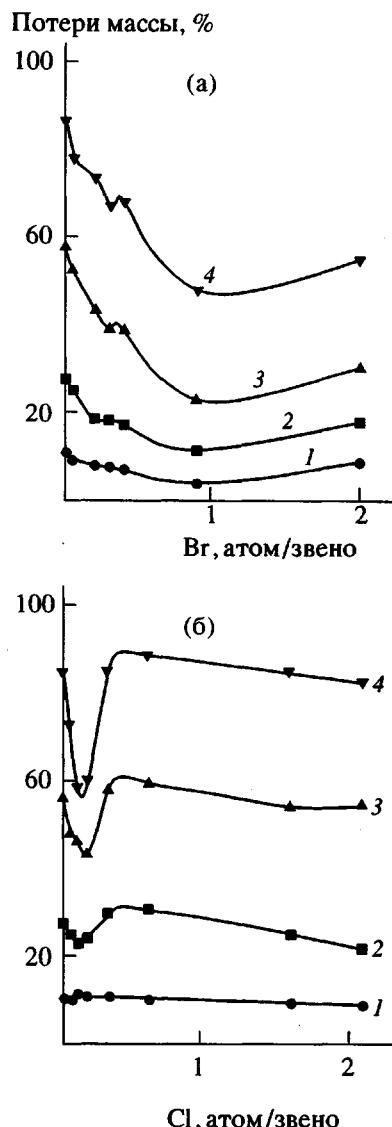


Рис. 4. Потери массы на воздухе при 450°C для бромированных (а) и хлорированных полидифениленфталидов (б). Продолжительность прогревания 30 (1), 60 (2), 90 (3) и 120 мин (4).

на одно полимерное звено. Дальнейшее увеличение содержания хлора выше 0.2 атом/звено практически не оказывается на термостабильности полимера. В случае бромированного полидифениленфталида наблюдается более монотонное изменение термостабильности полимеров, оптимальная концентрация брома выше (0.8 атом/звено), но также выше и относительное изменение термостабильности. Если для хлорзамещенных полимеров относительное уменьшение потерь массы в области оптимальных концентраций за 2 ч прогревания не превышает 40%, то в случае

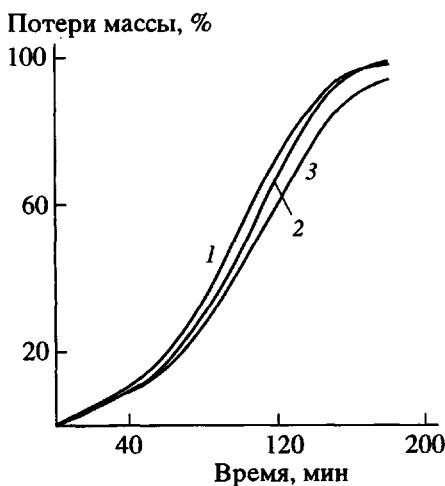


Рис. 5. Потери массы на воздухе при 450°C для трех образцов полидифениленфталида с содержанием брома 0.2 атом/звено: 1 – индивидуальный полимер; 2, 3 – смеси незамещенного и бромированного полидифениленфталида с содержанием брома 0.3 (2) и 0.6 атом/звено (3).

бромпроизводных оно составляет 90% от исходного значения. При 400°C различие в термостабильности незамещенного и замещенных полидифениленфталидов еще выше.

Экстремальный вид концентрационных зависимостей термостабильности, определенной на основании измерения потерь массы, можно объяснить различной ролью галогенов в термической и термоокислительной деструкции полимерной цепи. С повышением содержания галогенов в полимере увеличивается выход галогенсодержащих продуктов деструкции – галогенводородов и галоидированных углеводородов, которые известны как эффективные ингибиторы окислительных процессов. Механизм действия этих соединений, по мнению большинства авторов, заключается в связывании свободных радикалов таких как $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$, находящихся как в газовой фазе, так и в полимерной матрице [1, 9, 10]. Чем выше содержание галогена в полимере, тем меньше должны быть потери массы, вызванные термоокислительной деструкцией полимера. Однако при концентрации галогенов выше оптимальной увеличение потерь массы в результате отщепления галогенов, по-видимому, начинает перекрывать понижение потерь массы, вызванное ингибированием термоокислительной деструкции, и становится определяющим.

Для проверки возможности использования галоидзамещенных полиариленфталидов в качестве полимерной добавки, ингибирующей термоокислительную деструкцию исходных незамещенных полимеров, было проведено сравнение термостабильности трех образцов полидифениленфталида с одинаковым содержанием брома (0.2 атом/звено). Первый был получен путем полимераналогичных превращений, а два других представляли смеси, приготовленные совместным осаждением незамещенного полимера и полидифениленфталидов с содержанием брома 0.3 и 0.6 атомов галогена на полимерное звено соответственно. Как видно из рис. 5, термостабильность смесевых композиций оказалась выше термостабильности индивидуального полимера, при этом наименьшие потери массы наблюдали при деструкции смеси, полученной с использованием полидифениленфталида с меньшим содержанием галогена. Поскольку полидифениленфталид с содержанием брома 0.6 атом/звено стабильнее полимера, содержащего 0.3 атом/звено, можно сделать вывод о том, что имеет значение не только относительное содержание галогена в смеси, но и распределение атомов галоида вдоль полимерной цепи.

Таким образом, галоидпроизводные полидифениленфталида характеризуются более высокими по сравнению с незамещенным полимером термостабильностью и огнестойкостью. Максимальный эффект стабилизации достигается при введении в полимерную цепь оптимального количества атомов хлора и брома. Для брома оптимальная концентрация галогена в полимерной цепи выше, чем для хлора, но выше и эффективность его применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 167.
2. Lin M.S., Pearce M. // Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 2659.
3. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафикова С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 264.
4. Крайкин В.А., Кавардаков В.А., Панасенко А.А., Муслюхов Р.Р., Салазкин С.Н., Рафикова С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 28.

5. Lovering E., Laider K. // Can. J. Chem. 1960. № 38. P. 2367.
6. Van Krevelen D.W. // Polymer. 1975. № 16. P. 615.
7. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers. New York: Elsevier, 1975. P. 530.
8. Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 17. № 1. С. 115.
9. Wise H., Rosser W.A. // Proc. 9th Int. Symp. Combustion. Pittsburgh, 1963. P. 733.
10. Dixon-Lewis G., Simpson R.J. // 16th Symp. (Int.) Combustion. Pittsburgh, 1976. P. 1111.

Thermostable and Fireproof Halogen-Substituted Poly(diphenylenephthalides)

V. A. Kraikin*, **A. V. Shitikov***, T. N. Kolosova**, and S. N. Salazkin**

* Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Thermal stability and fire-retarding properties of halide-substituted poly(diphenylenephthalides) were studied depending on the halogen type and concentration. It was found that the concentration dependences of the decomposition onset temperature in an inert medium, thermal stability in air, and oxygen index are described by curves with extrema. It was established that the stabilizing effect of bromine introduced into the polymer chain exceeds the analogous action of chlorine. The yield of coke as a function of the halogen content in a polymer was determined and the corresponding correlation equations were derived. It is demonstrated that bromine- substituted poly(diphenylenephthalides) can be used as additives inhibiting the thermooxidative degradation of poly(arylenephthalides).