

В. А. КОСОБУЦКИЙ, В. К. БЕЛЯКОВ, А. А. БЕРЛИН

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 26 III 1975)

Ранее одним из авторов было показано, что развитие в полимерах цепи π -электронного сопряжения обуславливает повышение термостойкости полимеров с системой сопряжения, так как в этом случае достигается уменьшение внутренней энергии системы и повышение жесткости макромолекул (¹⁻⁴).

Для проверки этих представлений было проведено исследование кинетики термического разложения ряда термостойких полимеров (рис. 1)

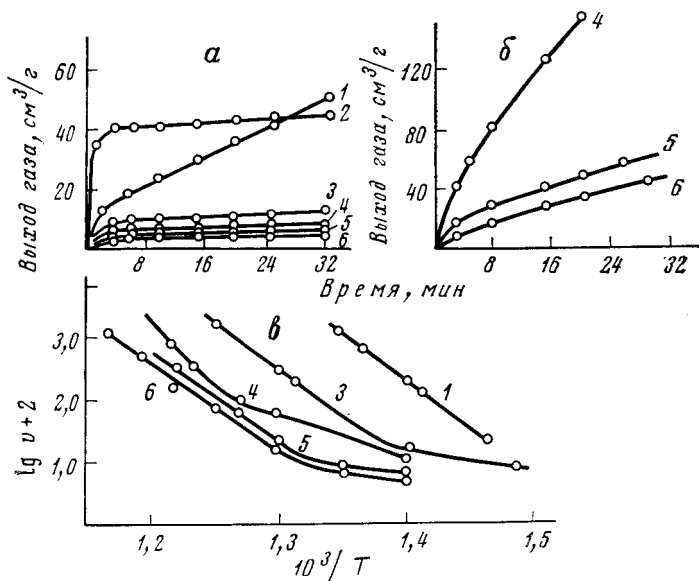


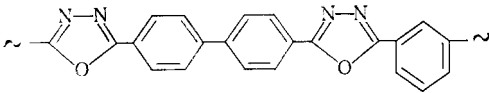
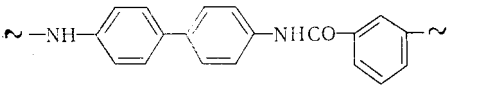
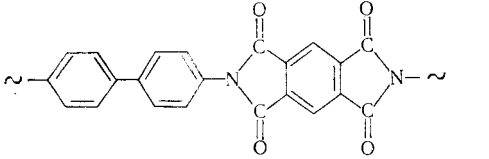
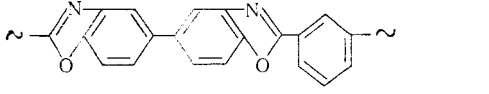
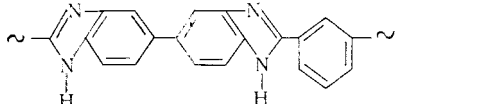
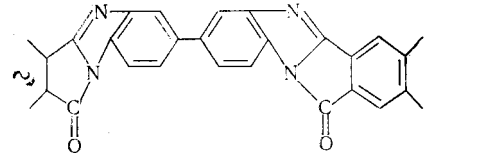
Рис. 1. Кинетика термического разложения в вакууме при 440° (а), 550° (б) и широком интервале температур (в) полигетероариленов различного строения (1 — ПВОДА, 2 — ПБИАП, 3 — ПА, 4 — ППИ, 5 — ПВОА, 6 — ПБИА)

и дана оценка эффективности сопряжения в них. С целью более четкой иллюстрации влияния химического строения на деструкцию для самых термостойких полимеров приведены также результаты исследования при более высокой температуре (см. рис. 1б). Эффективность сопряжения определяли на основании квантовохимических расчетов по методу ШПП с параметризацией Дьюара (⁶).

В принципе, критерием энергетической выгодности системы в целом является энергия резонанса (E_R). Если при расчете E_R из полной связевой энергии ($E_{\pi b}$) вычесть энергию бензольных колец ($E_{\pi b}^{\text{бенз}}$) и энергию оставшихся двойных связей ($E_{\pi b(x=y)}$), то мы получим ту часть энергии резонанса, которая отражает взаимодействие по цепи молекулы

Таблица 1

Некоторые экспериментальные (N , v , α) * и расчетные ** (E_R/n)
характеристики ряда полигетероариленов

Полимер	Обозначение	E_R/n , эВ	$N \cdot 10^{-16}$, спин/г	$v \cdot 10^3$, мол/основа · моль · мин	$\alpha_{\text{вак.}}$, %
	ПОДА	0,040	6,0	10,9	33,0
	ПА	0,064	6,7	4,6	9,1
	ППИ	0,078	12,3	3,3	4,8
	ПБОА	0,094	12,8	1,6	4,1
	ПБИА	0,098	14,0	1,3	2,8
	ПБИАП	0,115	54,0	39,6	37,8

* N — концентрация парамагнитных центров, v — скорость термического разложения полимеров при 440°C в вакууме, α — степень превращения, рассчитанная по выходу газообразных продуктов за 30 мин. в вакууме при 440°C .

** Расчетные характеристики приводятся для тетрамеров.

($E_R = E_{pb} - \sum E_{pb}^{\text{бенз}} - \sum E_{pb(x=y)}$). Естественно, она и есть мера эффективности сопряжения. Поскольку исследуемые системы не изоэлектронны, лучше воспользоваться удельной характеристикой E_R/n *. Соответствующие данные представлены в табл. 1.

Сопоставление E_R/n показывает, что исследованные полигетероарилены располагаются в следующий ряд по эффективности сопряжения

ПБИАП > ПБИА > ПБОА > ППИ > ПА > ПОДА.

Заметим, что этот ряд полностью соответствует таковому, полученному на основании экспериментальной оценки эффективности сопряжения по концентрации парамагнитных центров (п.м.ц.)

Кинетические кривые термического разложения полигетероариленов в вакууме приведены на рис. 1. Из их анализа видно, что практически, в такой же ряд располагаются эти полимеры и по термостойкости. Исключе-

* n — количество π -электронов в системе.

чением является полибензимидазопирролон. Его неожиданно низкая термостойкость, как уже нами отмечалось ранее (⁵), обусловлена низкой степенью циклизации.

Термостойкость полимеров обусловлена сложным комплексом физико-химических процессов и определяется целым рядом факторов. Однако ус-

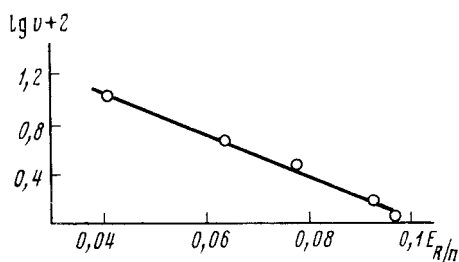


Рис. 2. Корреляционная зависимость скорости термического разложения полигетероариленов от энергии резонанса

тановление корреляции между термической стойкостью и эффективностью сопряжения по цели позволяет считать, что эффективность сопряжения является одним из основных факторов, определяющих высокую термостойкость данных полимеров. По-видимому, другие факторы находятся в тесной связи с ним, либо их вклад значительно меньше.

В заключение следует отметить, что установленная нами корреляция (рис. 2) между термостойкостью полимеров и эффективностью

сопряжения в их цепях может служить основой для качественного предсказания термостойкости полимеров с системой сопряжения на основании квантовохимических расчетов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол
Владимир

Поступило
27 II 1975

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технол., № 4, 122 (1958).
- ² А. А. Берлин, Хим. пром., № 5, 375 (1960); Хим. и технол. полимеров, № 7—8, № 134 (1960).
- ³ А. А. Берлин, Высокомолек. соедин., т. 13А, № 11, 2429 (1971).
- ⁴ А. А. Берлин, Матер. IV симпозиума в Варне «Полимеры 1973», Варна, 1973, стр. 31; Plaste und Kautschuk, v. 21, 486 (1974); Усп. хим., т. 44, № 3, 502 (1975).
- ⁵ В. К. Беляков, И. В. Белякова и др., Высокомолек. соедин., т. 13А, № 8, 1739 (1971).
- ⁶ M. J. S. Dewar, C. de Llano, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 789 (1969).