

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Волощук К. А., Цейтлин Г. М., Блюменфельд А. Б.,
Забельников Н. С., Атрашкевич А. А.

Изучены основные закономерности термической деструкции полифенилхиноксалинов в вакууме. Показано, что термические превращения полифенилхиноксалинов протекают по радикально-цепному механизму в два этапа. Первый — стадия сшивания макромолекул по двойным связям C=N, второй этап — пиролиз сшитых систем.

В литературе имеются сведения, касающиеся вопросов термической деструкции полифенилхиноксалинов (**ПФХ**) [1, 2], однако к настоящему времени еще не сложилось мнение о природе протекающих при этом реакций.

Настоящая работа посвящена изучению основных направлений химических реакций и кинетических закономерностей процессов термической деструкции **ПФХ** в вакууме.

Объектами исследования служили: поли[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-оксибис-(3-фенилхиноксалин)] (**ПФХ-І**) и поли(2,2'-(4,4'-дифенилоксид)-7,7'-бис-(3-фенилхиноксалин)) (**ПФХ-ІІ**), полученные по ранее описанной методике [3].

Для изучения термических превращений **ПФХ** в вакууме использовали ампульную методику пиролиза [4]. Хроматографическое разделение продуктов деструкции **ПФХ** проводили: $C_6H_5CH_3$, C_6H_6 , C_6H_5CN — на колонке ($2 \times 0,04$ м), сорбент «SE-30» (5%) на хромосорбе *W* (45/60 мешалок); H_2 , CH_4 — на колонке с сорбентом «Порапак-Q». Термогравиметрические исследования проводили на термовесах «Сетарам».

Для определения содержания гель-фракции прогретые в вакууме пленки **ПФХ** растворяли в концентрированной H_2SO_4 , нерастворившуюся часть отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса. Анализ молекулярно-массовых характеристик полимера осуществляли на жидкостном хроматографе высокого давления фирмы «Спектра-Физикс» модель СП-8700 со спектрофотометрическим детектором. Колонки ($0,46 \times 25$ см) заполнены сорбентом стирагель (с размером пор 50, 100 и 500 \AA^0) и силикагелем «Лихросорб Si-60».

ИК-спектры образцов в виде пленки толщиной 10–40 мкм снимали на инфракрасном спектрофотометре PU-9512 фирмы «Пай Юникам».

Исследование процессов термической деструкции в вакууме показало, что при 473–673 К **ПФХ** подвергаются структурным изменениям — полимеры сшиваются. Например, уже при 523 К за 5 ч 70 вес.% **ПФХ-І** теряет растворимость в концентрированной H_2SO_4 , а при 583 К за 30 мин наблюдается полная потеря растворимости (рис. 1).

Потеря растворимости **ПФХ** проходит практически без выделения продуктов (следы водорода), изменения элементного состава, хотя пленки полимера темнеют и теряют эластичность.

Таблица 1
Кинетические параметры термостарения **ПФХ-І** в вакууме

$T, \text{ К}$	$k \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$A_0, \text{ с}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$k \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$A_0, \text{ с}^{-1}$
Процесс сшивания				Термодеструкция			
583	333,3			783	5,14		
563	101,0			763	1,60		
543	25,2	147±8	$3,14 \cdot 10^{10}$	743	0,56	251±4	$1,87 \cdot 10^{12}$
523	9,4			723	0,20		

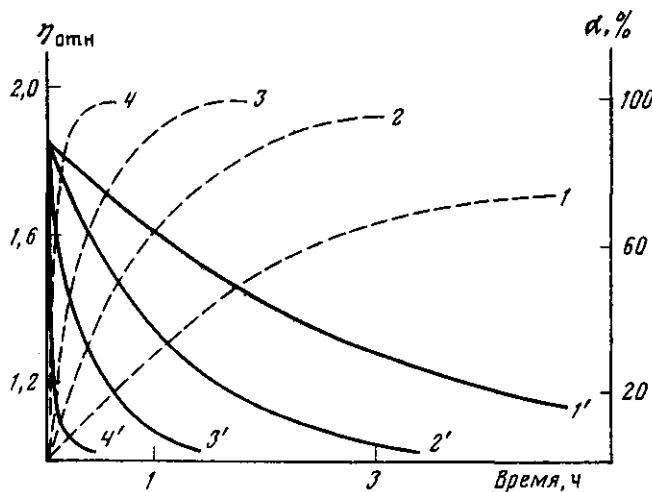


Рис. 1. Накопление гель-фракции α (1–4) и изменение относительной вязкости ($1'-4'$) золь-фракции ПФХ-І в процессе его термостарения в вакууме при 523 (1, $1'$), 543 (2, $2'$), 563 (3, $3'$) и 583 К (4, $4'$)

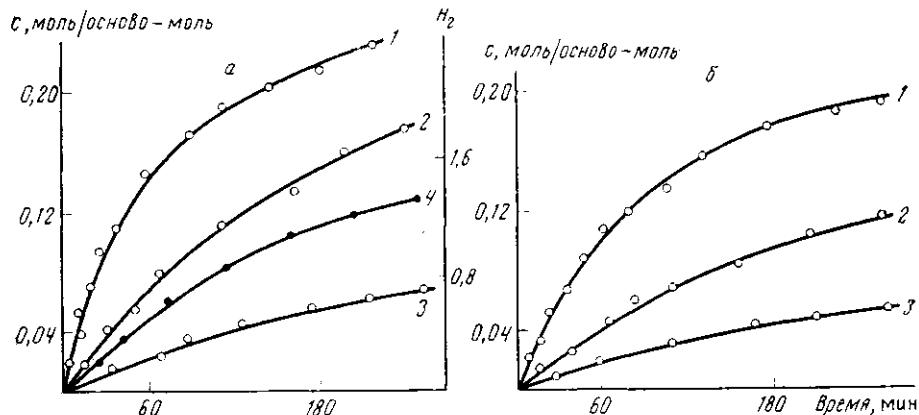


Рис. 2. Кинетика образования толуола (1), бензола (2), бензонитрила (3) и водорода (4) при термодеструкции ПФХ-І при 763 К (а) и ПФХ-І при 743 К (б)

Процесс сшивания описывается уравнением первого порядка. Относительно большие значения эффективной энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A_0 (табл. 1) указывают на радикальный механизм сшивания макромолекул.

При температурах выше 673 К ПФХ разлагаются с образованием бензола, толуола, бенzonитрила и водорода (рис. 2). Потеря в весе полимера (рис. 3), по данным термогравиметрического анализа, и сумма масс индивидуальных продуктов распада, по данным хроматографии, хорошо совпадают, т. е. баланс весовых потерь сводится. Это свидетельствует об отсутствии неидентифицированных летучих продуктов деструкции. Исследования методом жидкостной хроматографии фильтрата (после экстрагирования пиролитического остатка полимера) показали отсутствие олигомерных продуктов.

Следовательно, при термодеструкции ПФХ образуется сильно сшитая структура, которая препятствует отщеплению крупных фрагментов макромолекул, причем полученная структура является азотсодержащей. Участие атомов азота в образовании сшивок подтверждает следующий экспериментальный факт. На долю образовавшихся летучих N-содержащих соединений (в основном бенzonитрила) приходится всего 3 вес.% азота от исходного его содержания в полимере, т. е. основная масса азота (97 вес.%) остается в сшитом пиролизованном остатке (рис. 2).

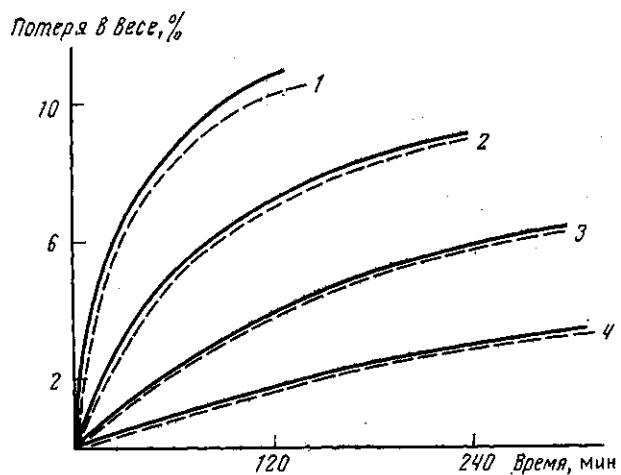


Рис. 3. Потеря в весе ПФХ-I при 783 (1), 763 (2), 743 (3), 723 К (4): сплошные линии – данные термогравиметрического анализа, полученные при использовании термовесов; штриховые линии – сумма масс индивидуальных продуктов деструкции (бензол, толуол, бензонитрил, водород), полученные по ампульной методике пиролиза

В пользу образования конденсированных систем также свидетельствует интенсивное накопление водорода, количество которого (в мольном отношении) на порядок превышает количество других летучих продуктов (рис. 2).

Коксовый остаток ПФХ (по данным ТГА при 1773 К) составляет 70–60 вес.%; соответственно на долю летучих продуктов деструкции приходится не более 30–40 вес.%. Следовательно, можно считать, что при достижении потери в весе полимера до указанных значений степень завершенности основных деструкционных реакций близка к максимальной.

Если при температурах ниже 823 К основными продуктами деструкции являются толуол, бензол, бенzonитрил и водород (рис. 2), то при температурах выше 823 К – C_6H_6 , H_2 и CH_4 . Появляются следы HCN и $(CN)_2$. Толуол при таких температурах (в случае проведения эксперимента в ампулах) претерпевает вторичные превращения. Нежелательно проводить исследования при температурах выше 823 К, поскольку скорости протекания побочных реакций становятся сопоставимыми со скоростью основного процесса.

Кинетические кривые общих потерь в весе удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. Кинетические характеристики данного процесса термодеструкции представлены в табл. 1.

Кинетические параметры образования индивидуальных продуктов термодеструкции ПФХ-I и ПФХ-II рассчитывали как для параллельных реакций первого порядка с учетом общих потерь в весе (табл. 2). Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых (для обоих полимеров)

Таблица 2

Кинетические параметры накопления летучих продуктов термодеструкции ПФХ

Полимер	T, K	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$				$E_a, \text{кДж/моль}/A_0, \text{с}^{-1}$			
		$C_6H_5CH_3$	C_6H_6	C_6H_5CN	H_2	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6	C_6H_5CN	H_2
ПФХ-I	723	19,91	3,33	0,90	2,40	264 ± 4	264 ± 4	318 ± 8	256 ± 2
	743	43,14	11,50	5,59	3,83	$1,61 \cdot 10^{13}$	$2,68 \cdot 10^{12}$	$5,80 \cdot 10^{15}$	$1,47 \cdot 10^{11}$
	763	132,25	31,94	14,38	6,71				
	783	479,23	95,83	38,33	28,75				
ПФХ-II	723	24,40	6,67	3,42	–	268 ± 4	201 ± 4	222 ± 8	–
	743	51,12	16,67	9,43	–	$2,41 \cdot 10^{13}$	$1,70 \cdot 10^8$	$2,75 \cdot 10^9$	
	763	153,34	30,91	23,37	–				

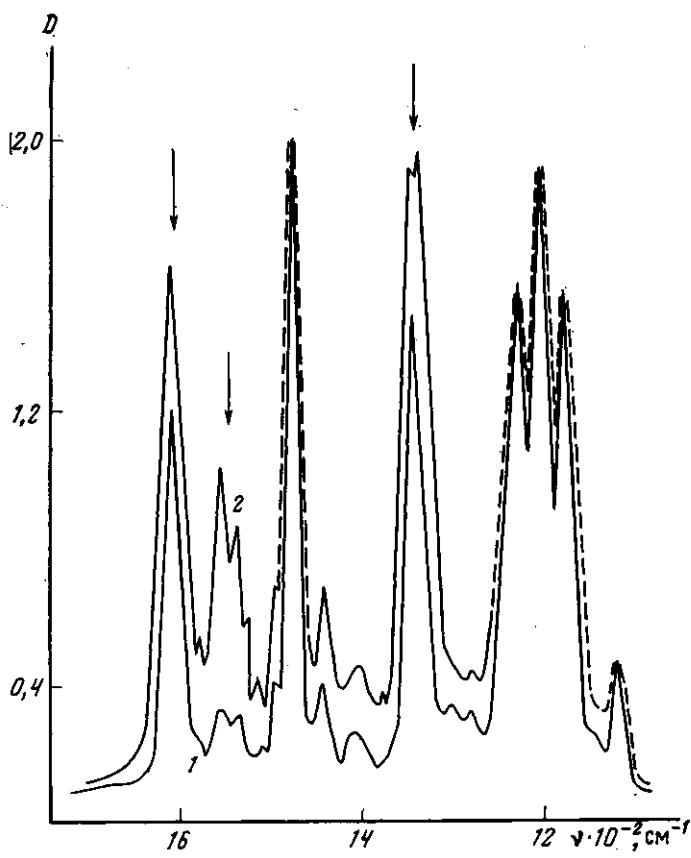


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходного ПФХ-І (1) и гель-фракции (2), полученной после прогревания ПФХ-І в течение 3 ч при 723 К

являются прямыми: по толуолу – до степени превращения 40–50%; по водороду, бензолу и бензонитрилу – 70–80%.

Из этих данных следует, что специфика термических превращений ПФХ-І и ПФХ-ІІ одинакова. Так, количество образовавшегося толуола (в мольном отношении) в 2–3 раза превосходит соответствующее количество бензола, и это соотношение с ростом температуры уменьшается (рис. 2). Для обоих полимеров значения эффективных констант скоростей k образования толуола в 4–5 раз превосходят соответствующие значения k образования бензола (табл. 2). Рассматриваемые полимеры имеют практически одинаковые значения E_a и A_0 по накоплению толуола.

Таким образом, независимо от строения элементарного звена, термическая стойкость ПФХ в основном определяется стойкостью самой хинокалиновой группировки.

Относительно большие значения $E_a(A_0)$ по накоплению толуола, бензола, бензонитрила и водорода (табл. 2) указывают на радикальный характер реакций, лежащих в основе деструкционных превращений ПФХ.

Более интенсивное накопление толуола по отношению к бензолу свидетельствует о том, что реакции, приводящие к разрушению гетероцикла хинокалиновой группировки, протекают с большей скоростью, чем реакции, приводящие к отрыву боковой фенильной группы. Этот факт является необычным и противоречит теоретическим представлениям, поскольку на образование толуола необходимо разложение гетероцикла по трем связям, тогда как на образование бензола только одной.

Полученные данные позволяют заключить, что идентифицированные летучие продукты (особенно толуол) не являются первичными, а выделяются при разложении сшивки, т. е. измененной структуры ПФХ. Эта структура, по-видимому, является трехмерной, очень плотной, что препятству-

ет отщеплению олигомерных продуктов и из нее, в конечном итоге образуется азотсодержащий пиролитический остаток, который составляет 60–70 вес. %.

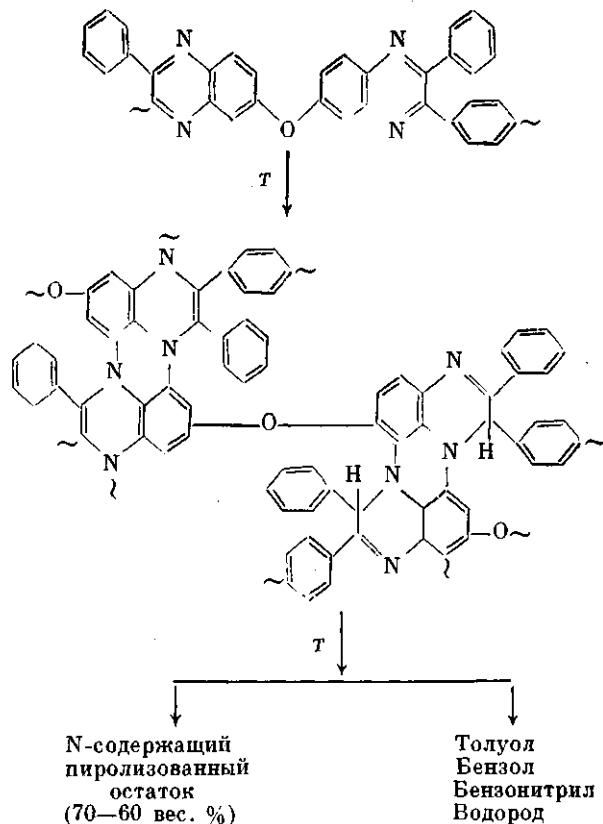
В ИК-спектре нерастворимой в концентрированной серной кислоте гель-фракции ПФХ-І, образующейся при 723 К за 3 ч, наблюдаются значительные изменения по сравнению с исходным полимером (рис. 4). Например, усиливается интенсивность полосы поглощения 1605 см⁻¹, которую можно отнести к валентным плоскостным колебаниям C=C скелета ароматического кольца [5].

Для хиноксалиновых систем частоты колебаний C=C и C=N сопряженных связей столь близки, что невозможно определить колебания, присущие каждой группе в отдельности. По этой причине предпочитают идентифицировать группы полос в интервале 1600–1500 см⁻¹ как характеристические для данных структур в целом [5, 6]. Если для ПФХ-І в рассматриваемой области проявляются две слабые полосы поглощения 1540 и 1560 см⁻¹, для гель-фракции интенсивность их сильно возрастает (рис. 4), что свидетельствует о нарушении сопряжения в гетероцикле.

Полоса поглощения 1340 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи C—N [5]. Рост ее интенсивности указывает о дополнительном образовании этих связей (рис. 4).

Наблюдаемые спектральные изменения в интервале 1605–1340 см⁻¹, видимо, отражают термохимические превращения самого хиноксалинового кольца (рис. 4). По ним можно заключить, что в процессе образования гель-фракции ПФХ постепенно нарушается сопряжение связей C=C и C=N, за счет гомолитического разрыва π-составляющей двойной связи C=N фенилхиноксалиновой группировки с последующим образованием σ-связи C—N.

Таким образом, основные термические превращения ПФХ протекают по радикально-цепному механизму в два этапа, что можно представить следующей схемой:



Первый этап – стадия сшивания макромолекул по двойным связям – C=N – сопровождающаяся потерей растворимости полимера. При этом,

по-видимому, имеет место межмолекулярная вторичная циклизация. Процесс сопровождается изменением сопряжения в фенилхиноксалиновой структуре, что вызывает понижение термостабильности гетероцикла хиноксалинового кольца. Склонность хиноксалиновых систем образовывать подобного рода спищие структуры, вероятно, будет определяться, во-первых, подвижностью атомов водорода (особенно в α -положении) ароматического кольца, сопряженного с гетероциклом, во-вторых, неравномерным распределением электронной плотности в самом гетероцикле из-за высокой электроотрицательности атомов азота, вследствие наличия неподеленной пары электронов, а также сильного индуктивного эффекта двух симметрично расположенных атомов N.

Второй этап — пиролиз спищих систем за счет дальнейшего разрушения пиразинового кольца хиноксалинового цикла с образованием бензола, толуола, бензонитрила, водорода и нерастворимого N-содержащего пиролитического остатка в количестве 60–70 вес. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова Н. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2407.
2. Власова И. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981. 214 с.
3. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеев С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2236.
4. Атрушкевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 229.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. 318 с.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
22.VII.1987

THERMAL TRANSFORMATIONS OF POLYPHENYLQUINOXALINES

Voloshchuk K. A., Tsaitlin G. M., Blyumenfeld A. B.,
Zabel'nikov N. S., Atrushkevich A. A.

Summary

The main regularities of thermal degradation of polyphenylquinoxalines in vacuum have been studied. The thermal transformations are shown to proceed following the radical-chain mechanism in two stages. The first one in the crosslinking of macromolecules via double C=N bonds, the second one is the pyrolysis of the crosslinked systems.