

УДК 541.64:542.92

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ НА ОСНОВЕ 4,4'-бис-(3-ХЛОР-3-ФТАЛИДИЛ)ТЕРФЕНИЛА¹

© 2000 г. В. А. Крайкин*, А. Е. Егоров*, З. Н. Мусина*, С. Н. Салазкин**, Ю. Б. Монаков*

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

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

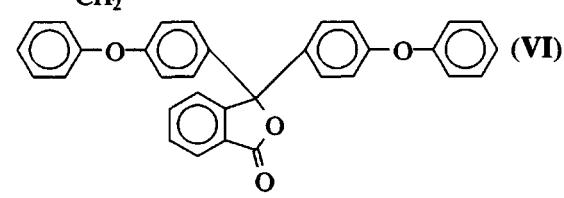
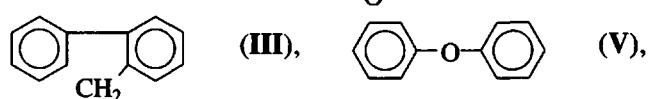
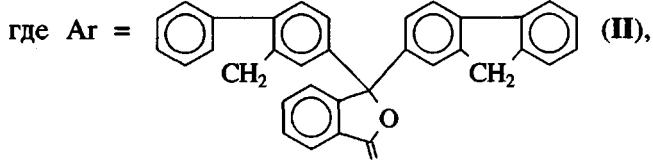
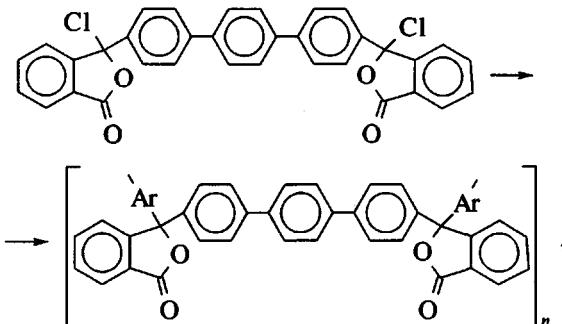
Поступила в редакцию 17.11.1999 г.
Принята в печать 27.01.2000 г.

Изучена деструкция на воздухе и в инертной среде индивидуальных и смешанных полиариленфталидов с различным соотношением терфенильных и флуоренильных (дифенилоксидных) фрагментов в основной цепи, полученных на основе 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)терфенила. Определены константы скорости и энергии активации термического распада изученных полимеров. Обнаружена экстремальная зависимость константы скорости термодеструкции полиариленфталидов от их состава. Установлена низкая устойчивость флуореновой группы к термоокислительной деструкции. По уравнению Ван-Кревелена рассчитан вклад отдельных групп в образование кокса и продемонстрирована применимость этого уравнения для расчета коксовых чисел полиариленфталидов.

ВВЕДЕНИЕ

Применение в поликонденсации сложных мономеров, уже содержащих элементы полимерной цепи, позволяет получать регулярные полимеры, которые формально (исходя из строения повторяющихся фрагментов) можно рассматривать как сополимеры. При этом, как и в случае классической сополиконденсации (или совместной поликонденсации), можно в широких пределах регулировать свойства получающихся полимеров.

Такой подход использован в настоящей работе для получения новых полиариленфталидов² регулярного строения с различным соотношением терфенильных и флуоренильных (дифенилоксидных) звеньев в полимерной цепи



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Государственная поддержка и интеграция высшего и среднего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 гг.” (госконтракт 573, направление 2.1).

² Взятые для сравнения полифлуоренилфталид (I), политетрафениленфталид (IV) и полидифениленоксидфталид (VII) (табл. 1) были синтезированы ранее [1–4].

Исследовано влияние состава синтезированных полиариленфталидов на термические свойства и характер термической и термоокислительной деструкции этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров II и VI

В колбу, снабженную обратным холодильником, в токе инертного газа загружали 0.1 моля *o*-фталоилхлорида, 0.22 дифенилоксида (флуорена) и 100 мл дихлорэтана. Затем осторожно, не допуская повышения температуры выше 40°C, добавляли 37.2 г (0.28 моля) хлористого алюминия. Продолжительность синтеза 6 ч при 40°C. По окончании синтеза реакционную массу выливали в подкисленную соляной кислотой воду со льдом, а затем промывали водой до нейтральной реакции. Мономер II очищали от избытка дифенилоксида отгонкой с водяным паром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Мономер VI очищали кристаллизацией из этанола.

Дифенилоксид и флуорен (товарные продукты квалификации х.ч.) использовали без дополнительной очистки.

4,4'-*Bis*-(3-хлор-3-фталидил)терфенил получали по методике [5].

Получение полимеров II, III, V и VI

Синтез полиариленфталидов проводили по следующей общей методике. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, в токе инертного газа загружали по 0.05 моля 4,4'-*bis*-(3-хлор-3-фталидил)терфенила и одного из соединений и добавляли 33.3 мл нитробензола. Содержимое колбы при постоянном перемешивании нагревали до 100°C, вводили 0.64 мл SbCl₅ и вели синтез при этой температуре в течение 10 ч. По окончании синтеза реакционную массу растворяли в нитробензоле и высаживали в этиловый спирт. Высаженный полимер промывали ацетоном на фильтре, а остатки нитробензола экстрагировали эфиром в проточном экстракторе. Сушку полимера проводили в вакууме при 180°C в течение 24 ч. Выход полимеров 97–98.5%, $[\eta]_{\text{пп}}^{25}$ (в хлороформе) = 0.73; 0.76; 0.68 и 0.70 дL/g для полимеров II, III, V и VI соответственно.

Использовали полимерные пленки толщиной 30–50 мкм, полученные поливом растворов I–VII в хлороформе на целлофановую подложку. Температуру начала размягчения определяли на термомеханической установке при нагрузке на образец 50 г/мм² и скорости нагревания 3 град/мин.

Динамический ТГА проводили на термоанализаторе "Setaram" на воздухе и в инертной среде. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца 20 мг. Изотермический анализ проводили на изотермической установке в атмосфере аргона (скорость подачи газа 50 мл/мин). Навеска образца 100 мг, точность поддержания температуры ±0.5°. Методика обработки изотермических кривых потерь массы приведена в работе [6].

Для определения инкрементов коксообразования и расчета на их основе коксовых чисел (КЧ) использовали следующее уравнение [7]:

$$\text{КЧ} = \frac{12 \times 100 \times \left[\sum_i (\text{СОК})_i \right]}{M}, \quad (1)$$

где (СОК)_i – склонность к образованию кокса (инкремент коксообразования) *i*-й группы в углеродных эквивалентах (у.э.), *M* – ММ повторяющегося звена полимеров.

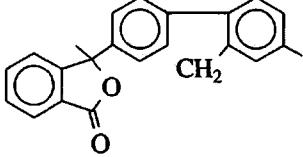
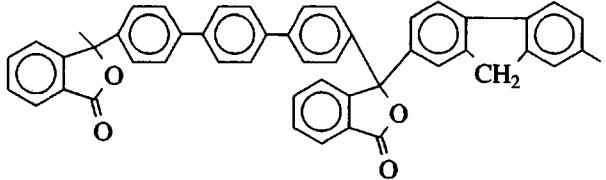
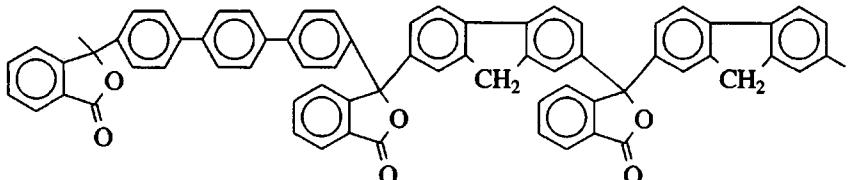
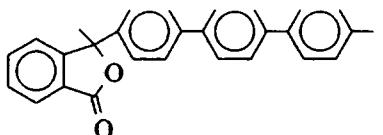
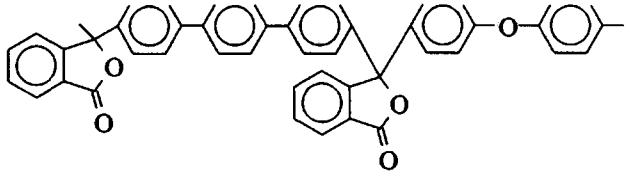
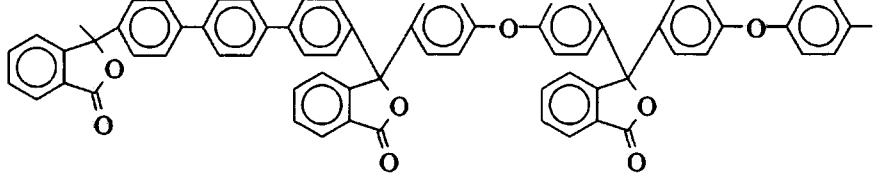
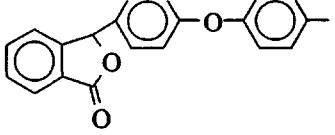
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из результатов термомеханического анализа, температуры размягчения полиариленфталидов I–IV превышают их температуры начала разложения (табл. 1). Высокая кинетическая жесткость этих полимеров обусловлена резонансной стабилизацией сопряженных бензольных колец в терфенильных и флуоренильных фрагментах полимерной цепи. Введение дифенилоксидных звеньев приводит к снижению температуры начала размягчения $T_{\text{н.размягч}}$ полиариленфталидов, и чем выше их содержание, тем ниже температура размягчения полимеров IV–VII.

По данным динамического ТГА (рис. 1), рост содержания дифенилоксидных фрагментов в ряду полимеров IV–VII вызывает повышение скорости деструкции, увеличение выхода низкомолекулярных продуктов разложения и уменьшение коксового остатка. Глубина деструкции полимеров I–IV практически не зависит от концентрации флуоренильных фрагментов, а выход кокса в смешанных полимерах даже несколько выше, чем в политетрафениленфталиде (табл. 2).

Обнаруженные закономерности изменения КЧ с изменением содержания отдельных групп находят хорошее объяснение в рамках предложенной Van Krevelen аддитивной схемы коксообразования [7]. Согласно этой схеме, склонность к коксации при пиролизе есть аддитивное свойство полимеров, и выход коксового остатка определяется вкладом отдельных групп, образующих элементарное звено полимера – групповым вкладом или ин-

Таблица 1. Термические характеристики полиариленфталидов I–VII

Полимер	Структурная формула полимера	Temperatura, °C	
		начала размягчения	начала разложения
I		—	459
II		—	462
III		—	453
IV		—	478
V		370	462
VI		346	460
VII		310	453

крементом коксообразования, который выражается в углеродных эквивалентах.

По уравнению (1), используя приведенное в работе [7] значение инкремента коксообразования для *пара*-фениленовой группы (4 у.э.), мы в первую очередь рассчитали склонность к коксообразованию фталидной группы в политефениленфталиде (терфениленовую группу рассматривали

как сумму трех *пара*-фениленовых колец ($\text{СОК} = 4 \times 3 = 12$ у.э.). Затем были рассчитаны инкременты коксообразования для остальных групп и коксовые числа для всех исследованных полимеров (табл. 2).

Как видно из этих расчетов, СОК терфениленовой и флуоренильной групп близки между собой; этим можно объяснить примерно одинако-

вый выход коксового остатка в ряду полимеров I–IV. В то же время увеличение удельного содержания дифениленоксидной группы, характеризующейся низким значением инкремента коксообразования, приводит к закономерному уменьшению КЧ при переходе от полимера IV к полимеру V и к полимеру VI. Следует отметить, что расчетные значения КЧ для всех исследованных полимеров хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Изотермический ТГА полиариленфталидов I–VII выявил экстремальный характер изменения константы скорости термической деструкции с ростом соотношения терфенильных и флуоренильных (дифенилоксидных) звеньев в полимерной цепи. Как видно из рис. 2, при переходе от политетрафениленфталида к полиариленфталиду III с эквимольным соотношением терфенильных и флуореновых фрагментов k возрастает, затем снижается (полиариленфталид II) и снова увеличивается (полифлуоренилфталид I). Аналогичный ход концентрационной зависимости константы скорости наблюдается при деструкции полиариленфталидов, содержащих дифенилоксидные звенья.

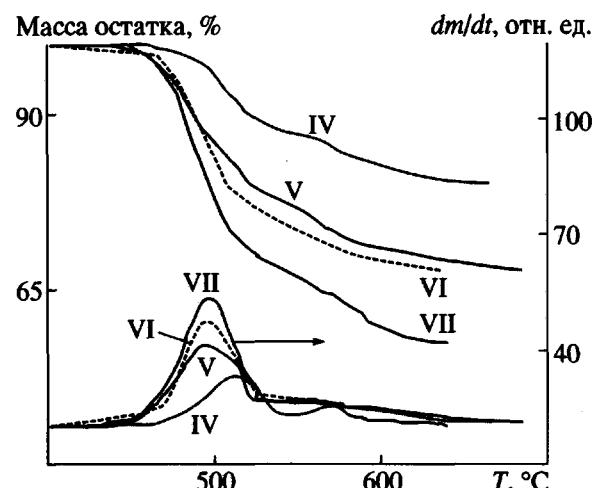


Рис. 1. Кривые ТГА в аргоне полиариленфталидов IV–VII.

Зависимость температуры начала разложения от состава полиариленфталидов I–IV в инертной среде (рис. 3) также имеет экстремальный характер, при этом температура начала разложения $T_{\text{н.разл}}$ изменяется антибатно изменению константы скорости деструкции этих полимеров. В слу-

Таблица 2. Коксовые числа полиариленфталидов I–VII и инкременты коксообразования отдельных групп

Полимер	Группа	СОК _i	КЧ при 850°C	
			эксперимент	расчет
I		8.1	79.0	79.1
II		8.1	79.0	78.7
III		8.1	79.0	78.5
IV		11.4	78.0	78.3
V		12.0	78.0	78.3
VI		2.8	67.5	68.4
VII		2.8	64.5	64.8
			57.0	56.8

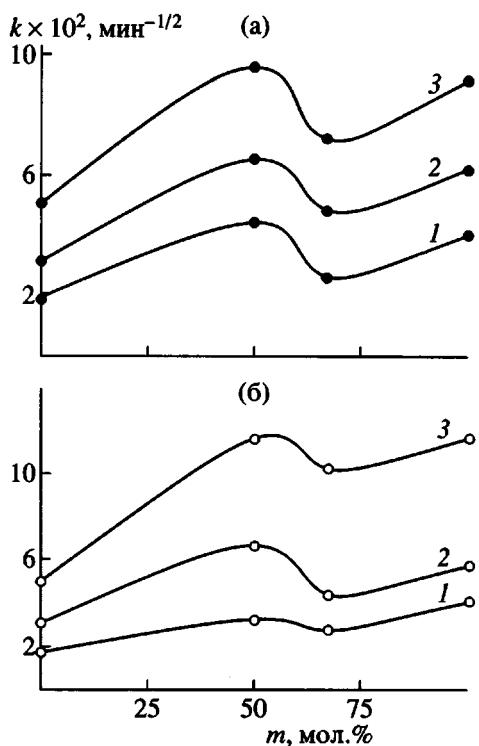


Рис. 2. Зависимости константы скорости термической деструкции полиариленфталидов I–VII от содержания флуоренильных (а) и дифенилоксидных (б) фрагментов полимерной цепи при 490 (1), 500 (2) и 515°C (3).

чае полиариленфталидов с дифенилоксидными фрагментами $T_{\text{н.разл}}$ относительно монотонно снижается с ростом их содержания, хотя точки перегиба на графике концентрационной зависимости прослеживаются и в этом случае.

В ряду полимеров I–IV энергия активации E_a термодеструкции практически не зависит от строения полимерной цепи ($E_a(\pm 4) = 380, 400, 408, 404, 523, 502$ и 430 кДж/моль для полимеров I–VII соответственно), а в ряду полиариленфталидов IV–VII концентрационная зависимость E_a экстремальна. Наибольшую энергию активации имеет полимер с соотношением терфенильных и дифенилоксидных фрагментов 1 : 2. Экстремальный характер зависимостей k , $T_{\text{н.разл}}$ и E_a от состава показывает, что исследованные полиариленфталиды ведут себя как типичные сополимеры [8].

Относительная подвижность атомов водорода метиленовой группы во флуоренильных фрагментах полиариленфталидов I–III обуславливает специфику деструкции этих полимеров в присутствии кислорода. По данным динамического ТГА на воздухе, их интенсивное окисление начинается около 350°C и сопровождается увеличением мас-

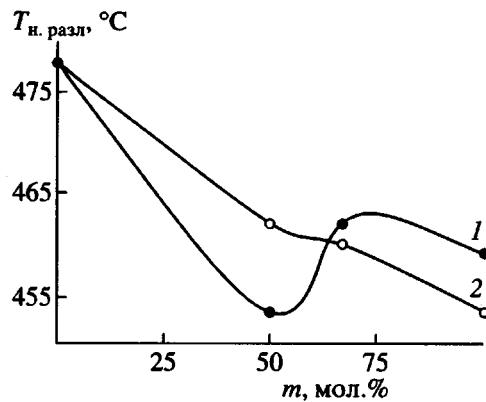


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{н.разл}}$ полиариленфталидов I–VII от содержания флуоренильных (1) и дифенилоксидных (2) фрагментов полимерной цепи.

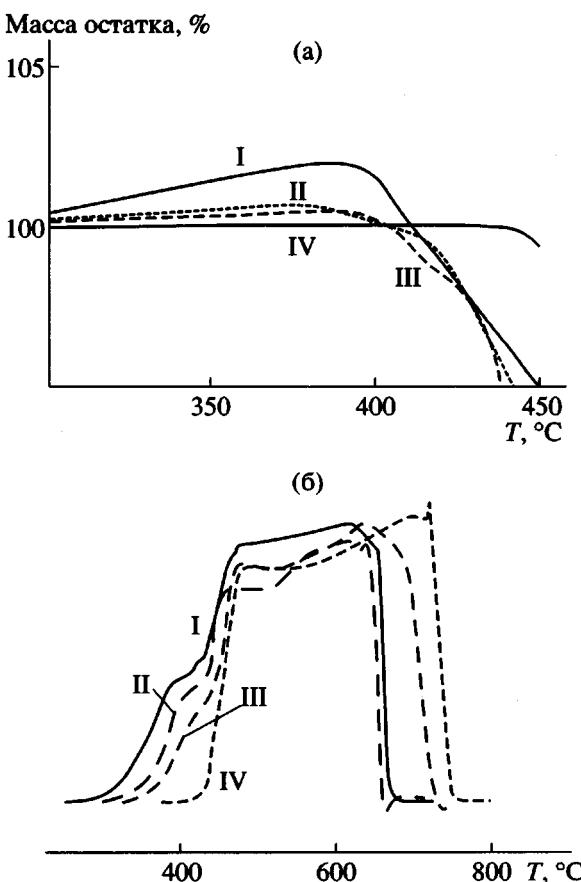


Рис. 4. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) на воздухе полиариленфталидов I–IV.

сы образца (рис. 4а). В отличие от политетрафениленфталида, для которого наблюдается характерное для окисления ароматических сшитых структур широкое экзотермическое плато в об-

ласти 500–700°C, на кривых тепловых эффектов флуоренилсодержащих полимеров регистрируется новый пик (в виде плеча) в области 300–400°C (рис. 4б). Интенсивность этого пика, а также величина прироста массы образца прямо пропорциональны удельной доле флуоренильных фрагментов в полимерной цепи. По мере повышения их содержания начало окислительных процессов сдвигается в область все более низких температур.

Таким образом, использование макромономеров при получении полиариленфталидов I–VII позволяет целенаправленно изменять соотношение и чередование терфенильных и флуоренильных (дифенилоксидных) фрагментов в полимерной цепи и тем самым регулировать важнейшие характеристики синтезируемых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. Уфа. 1980. 8 с. – Деп. в ВИНТИ. № 4310-80 // РЖХим. 1981. № 1. С. 414.
- Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
- Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. // А.с. 704114 СССР // Б.И. 1981. № 27. С. 279.
- Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. // А.с. 734989 СССР // Б.И. 1981. № 20. С. 259.
- Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 1. С. 127.
- Lin M.S., Bulkin B.I., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 2773.
- Van Krevelen // Polymer. 1975. V. 16. № 8. P. 615.
- Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966.

Thermal Properties and Degradation Behavior of Poly(arylenephthalides) Based on 4,4'-bis-(3-hloro-3-phthalidyl)terphenyl

V. A. Kraikin*, A. E. Egorov*, Z. N. Musina*, S. N. Salazkin**, and Yu. B. Monakov*

*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—The degradation in air and under inert atmosphere of individual and mixed 4,4'-bis(3-chloro-3-phthalidyl)terphenyl-based poly(arylenephthalides) differing in the ratio of terphenyl and fluorenyl (diphenyl oxide) moieties in the backbone was studied. The rate constants and activation energies of the thermal degradation for the studied polymers were determined. It was found that the rate constant of the thermal degradation of poly(arylenephthalides) shows an extremum dependence on their composition. It was established that a fluorene group possesses a low stability to thermooxidative degradation. The contribution of separate groups to the coke production was calculated by the Van Krevelen equation, and it was demonstrated that this equation can be used to determine the coking values of poly(arylenephthalides).