

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА И ЕГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ

© 2001 г. В. А. Крайкин*, В. А. Ковардаков*, С. Н. Салазкин**

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

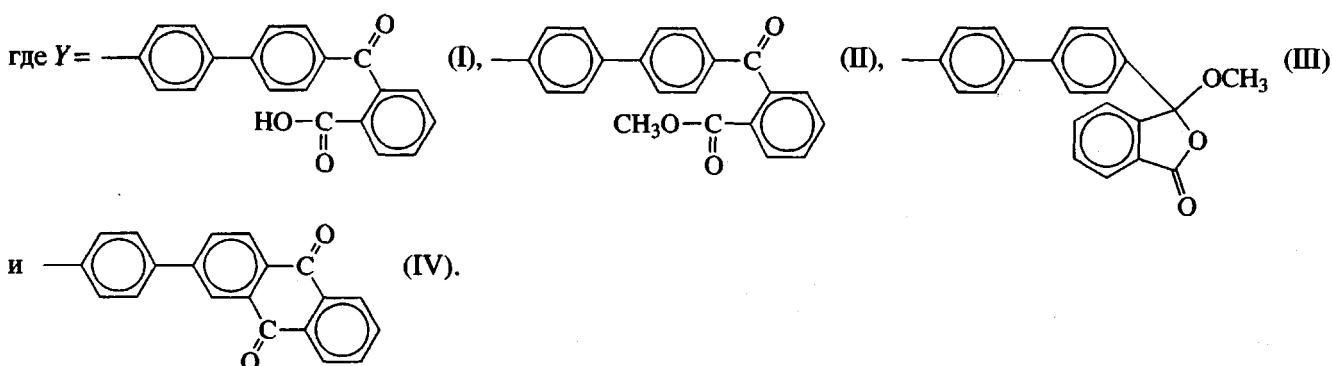
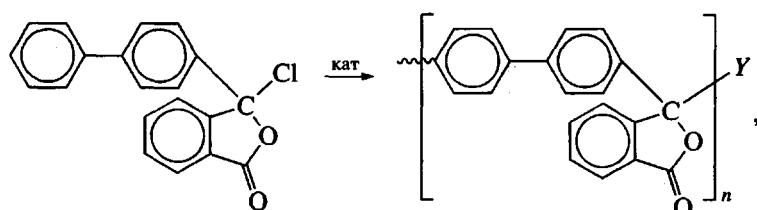
**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.10.2000 г.
Принята в печать 25.10.2000 г.

Изучена термическая деструкция низкомолекулярных модельных соединений, олиго- и полидифениленфталидов с различными концевыми группами. На основании количественных закономерностей выделения основных продуктов разложения (CO , CO_2 , 2-фенилантрахинон и 3-фенилфлуоренон) определена относительная термостабильность и рассмотрены возможные пути превращения как концевых групп, так и срединных диарилфталидных фрагментов полимерной цепи полидифениленфталида.

Наличие в макромолекулах дефектных фрагментов (в частности, концевых групп) является одной из основных причин более низкой, чем следует ожидать исходя из прочности химических связей основной цепи, термостойкости поликонденсационных полимеров [1]. Ранее [2] было показано, что в

зависимости от условий синтеза и выделения полидифениленфталида (температуры и продолжительности реакции, концентрации катализатора и мономера, природы растворителя и осадителя) возможно образование кислотных (I), эфирных (II, III) и антрахиноновых (IV) концевых групп



E-mail: kraikin@anrb.ru (Крайкин Владимир Александрович).

С целью определения относительной термостабильности концевых групп и диарилфталидных фрагментов основной цепи изучены термические превращения низкомолекулярных модельных соединений (структурных аналогов соответствующих концевых групп и срединных фрагментов макромолекул), а также закономерности термической деструкции олигодифениленфталидов и полидифениленфталидов с различной ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения

Синтез полимеров и модельных соединений проводили по методикам, описанным в следующих работах: полидифениленфталид [3, 4], 2-фенилантрахинон [5], 2-(4'-фенилбензоил)бензойная кислота [6], 3,3-ди(*n*-дифенил)фталид, нормальный и циклический метиловые эфиры 2-(4'-фенилбензоил)бензойной кислоты [2], олигодифениленфталиды с различными концевыми группами [7].

Пиролиз полидифениленфталида и модельных соединений

Навеску полидифениленфталида (олигодифениленфталида) массой 30 мг в капсуле из предварительно отожженной при 550°C алюминиевой фольги помещали в стеклянную ампулу. Ампулу вакуумировали до 10⁻³ мм рт. ст., перепаивали и прогревали в воздушном термостате (верхняя часть ампулы находилась на воздухе вне термостата). Затем анализировали состав газообразных продуктов деструкции и определяли содержание 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона в конденсированных продуктах разложения, осевших в верхней холодной части ампулы.

Определение 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона в продуктах деструкции полидифениленфталида

Продукты пиролиза, осевшие в холодной части ампулы, смывали минимальным количеством хлористого метилена в пробирку и концентрировали полученный раствор упариванием. Оставшуюся каплю раствора стеклянным капилляром количественно переносили на стеклянную пластинку с нанесенным на нее силикагелем марки L-40-100. Затем проводили хроматографирование смеси, используя в качестве элюента хлористый метилен. За процессом разделения следили наблюдая флуоресценцию компонентов смеси под действием УФ-облучения (2-фенилантрахинон на мокрой и на сухой пластинках флуоресцирует лимонно-желтым светом, а 3-фенилфлуоре-

нон – салатно-белым и кирпично-коричневым на мокрой и сухой пластинках соответственно). По окончании хроматографирования участки силикагеля, содержащие пятна 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона, переносили на фильтр и смывали анализируемые соединения тремя небольшими порциями хлористого метилена в мерные колбы. Испарив растворитель, заливали в колбы 94%-ную серную кислоту и фотометрировали полученные окрашенные растворы на приборе ФЭК-60, используя кювету толщиной 2 см и светофильтры № 3 и № 4 для растворов 3-фенилфлуоренона и 2-фенилантрахинона соответственно.

Содержание 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона в продуктах деструкции рассчитывали по формуле

$$W = \frac{0.05MA}{m\varepsilon},$$

где *W* – количество 2-фенилантрахинона (3-фенилфлуоренона) в молях на 1 моль модельного соединения (звена полимера); *M* – молекулярная масса модельного соединения (звена полимера); *A* – оптическая плотность сернокислотного раствора 2-фенилантрахинона (3-фенилфлуоренона); *ε* – коэффициент экстинкции 2-фенилантрахинона ($\varepsilon_{590} = 1.07 \times 10^4$ л/моль см) и 3-фенилфлуоренона ($\varepsilon_{540} = 1.71 \times 10^3$ л/моль см).

Хроматографический анализ газообразных продуктов деструкции

Термодеструкцию полиариленфталида (пленки полимеров толщиной 30 мкм) и модельных соединений (порошки) выполняли в стеклянных ампулах. Хроматографическое определение газообразных продуктов деструкции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД. Использовали колонки из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 1 м, наполненные паропаком-*Q* и углем марки СКТ. На первой колонке определяли CO₂, а на второй – CO (предварительно проводили калибровку хроматографа по каждому из определяемых газов). Подробнее методика определения описана в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [9], основными продуктами разложения полидифениленфталида являются CO, CO₂, дифенил, 2-фенилантрахинон и 3-фенилфлуоренон. Исследуя количественные закономерности их образования при деструкции полидифениленфталида и его модельных соединений,

Таблица 1. Образование окислов углерода при термодеструкции низкомолекулярных модельных соединений в вакууме при 400°C в течение 5 ч

Соединение	Выход окисла α , моль/моль	
	CO_2	CO
	0.992	0.004
	0.858*	0.1*
	0.546*	0.021*
	-	-
	0.094**	0.245**

* Значительная часть газов заключена в закрытых ячейках вспененного карбонизованного остатка.

** 550°C, 1 ч.

можно сделать определенные выводы о механизме распада этого полимера, и в частности об относительной термической устойчивости различных концевых групп. Наиболее удобными для аналитического определения представляются 2-фенилантрахинон и 3-фенилфлуоренон, поскольку, в отличие от дифенила, эти соединения интенсивно окрашиваются в концентрированной серной кислоте (2-фенилантрахинон в вишневый, а 3-фенилфлуоренон в желтый цвет) и имеют яркую флуоресценцию как в растворах в органических растворителях, так и в твердом состоянии.

Как видно из данных газохроматографического анализа летучих продуктов пиролиза 3,3-ди(*p*-дифенил)фталида – соединения, моделирующего фрагменты основной цепи полидифенилфталида (табл. 1), распад фталидного цикла практически количественно протекает с образованием двуокиси углерода, а окись углерода образуется в следовых количествах (при этом следует отметить, что образуется плавкий продукт без остатка растворимый в хлористом метилене):

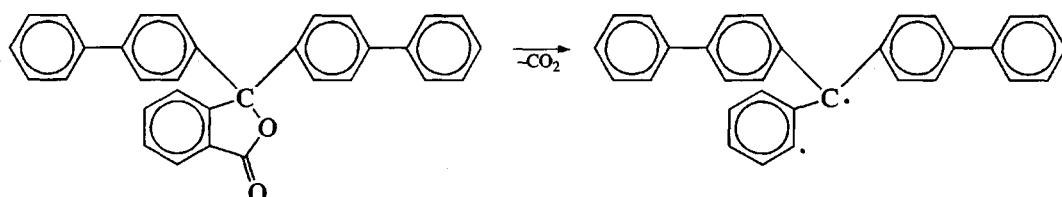
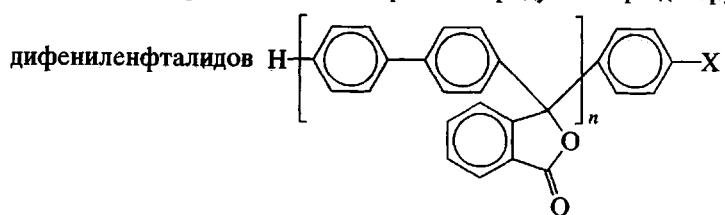
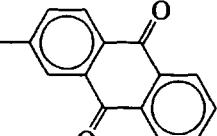
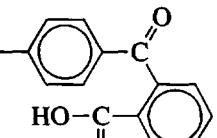
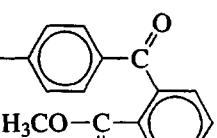
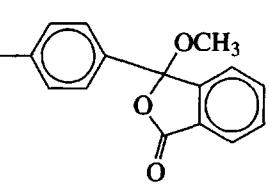


Таблица 2. Образование газообразных продуктов при деструкции (вакуум, 450°C, 1 ч) некоторых олигомерных

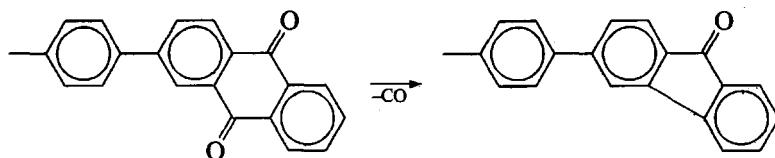


n	X	Выход летучих α , моль/моль		
		CO ₂	CO	CH ₄
1.5*		1.188	0.009	-
2		1.103	0.019	-
2		1.975	0.193	0.025
2		2.460	0.130	0.153

* Смесь олигомеров с $n = 1$ и 2.

При переходе к 2-(4'-фенилбензоил)бензойной кислоте и ее метиловому эфиру (низкомолекулярным моделям соответствующих концевых групп) выход CO возрастает на порядок. Интенсивно протекающие процессы сшивания и карбонизации этих соединений приводят к образованию вспененного углевидного продукта, в результате чего значительная часть газов по окончании пиролиза находится в закапсулированном виде, что, по-видимому, является одной из причин заниженного содержания CO₂ в продуктах их разложения.

2-Фенилантрахинон, моделирующий антрахиноновые концевые группы, образующиеся преимущественно в результате внутримолекулярного дегидрохлорирования концевых псевдохлорангидридных концевых групп (основной механизм обрыва цепи при синтезе полидифениленфталида), при 450°C не претерпевает видимых изменений. Лишь при 550°C отмечено выделение CO и незначительных количеств CO₂, что позволяет предположить следующую схему его термического распада [10]:



Результаты по газовыделению, полученные при исследовании деструкции низкомолекулярных модельных соединений подтверждают и данные по составу газообразных продуктов деструкции олигодифениленфталидов с различными концевыми группами (табл. 2). И в этом случае можно утверждать, что основным источником окиси углерода при деструкции полидифениленфталида являются кислотная и сложноэфирные (открытая и циклическая) группы. Из таблицы также следует, что в области относительно низких температур (не превышающих температуру начала разложения полидифениленфталида (460°C)) образование метана происходит лишь при термическом распаде сложноэфирных метильных групп (прежде всего циклических), а основная цепь не затрагивается.

По данным ТГА (рис. 1), разложение олигодифениленфталида с концевыми кислотными группами ($n = 5$) в инертной среде протекает в две стадии. На первой стадии (острый пик на кривой ДТГ в области $350\text{--}380^{\circ}\text{C}$), по всей вероятности, происходит декарбоксилирование кислотной группы, начало которого маскируется медленным про-

цессом, протекающим в диапазоне $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ (плечо на кривой ДТГ). Плавное уменьшение массы образца в широком температурном интервале, как правило, свидетельствует о постепенном испарении либо летучих олигомерных продуктов, либо низкомолекулярных полярных примесей. В нашем случае это могут быть вода и спирт, закомплексованные по группам $-\text{COOH}$ и $=\text{C}=\text{O}$ (например, ранее нами было показано, что последние порции ДМФА удаляются из полидифениленфталидной пленки лишь при 380°C [11]). Разложение фталидного цикла (вторая стадия процесса), как видно из кривых ТГА 3,3-ди(*n*-дифенил)фталида и полидифениленфталида, начинается при 450°C .

Увеличение ММ полидифениленфталида (понижение относительного содержания кислотных концевых групп) приводит к уменьшению выхода окиси углерода (рис. 2). С содержанием концевых кислотных групп в полимере коррелирует и количество образующихся 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона. На основании этого можно

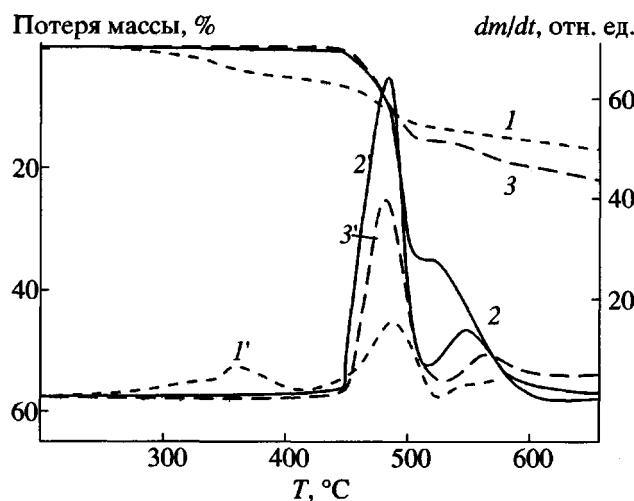


Рис. 1. Кривые ТГА (1–3) и ДТГ (1'–3') олигодифениленфталида с кислотными концевыми группами (1, 1'), 3,3-ди(*n*-дифенил)фталида (2, 2') и полидифениленфталида (3, 3'). Нагревание в аргоне.

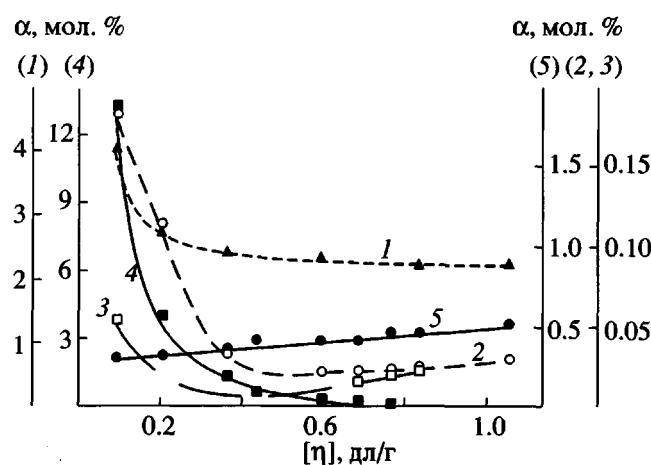
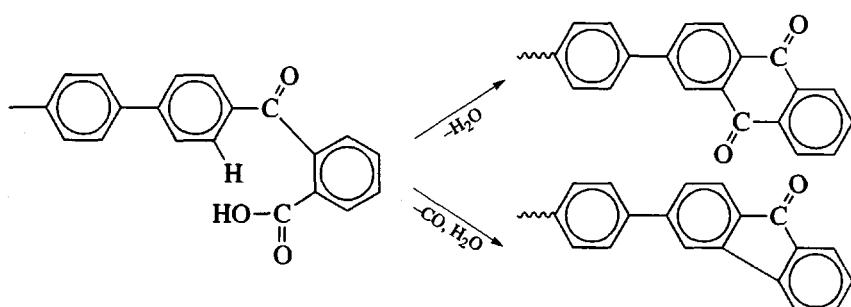


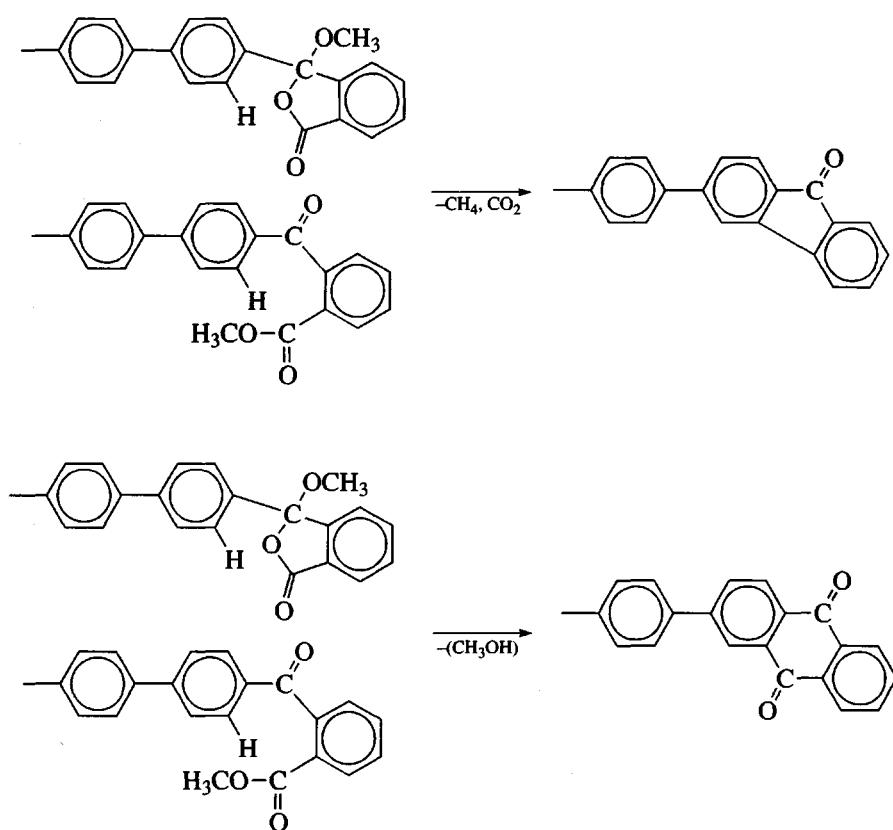
Рис. 2. Зависимости выхода окиси углерода (1), 2-фенилантрахинона (2) и 3-фенилфлуоренона (3), а также изменение содержания кислотных (4) и антрахиноновых (5) концевых групп при деструкции образцов полидифениленфталида с различной $[\eta]$ в вакууме при 500°C в продолжении 1 ч.

заключить, что наряду с декарбоксилированием возможна внутримолекулярная циклизация кис-

лотных групп, приводящая к образованию концевых антрахиноновых и флуореноевых групп

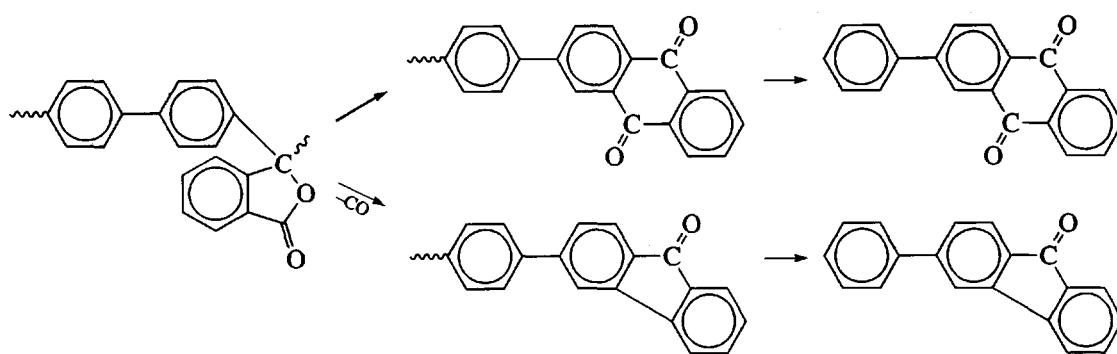


Аналогичные термические превращения, по всей видимости, претерпевают и сложноэфирные группы

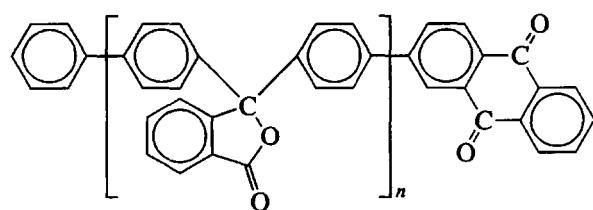


Образование 2-фенилантрахиона и 3-фенилфлуорона при деструкции полидифениленфталида, не содержащего концевых кислотных и сложноэфирных групп (рис. 3), наблюдается при температурах, превышающих температуру начала его разложения (температуры зависимости выхода этих соединений в вакууме имеют вид кривых с насыщением, при этом максимальное количество выделившегося 2-фенилантрахиона выше, чем

3-фенилфлуорона). Это подтверждает предположение, сделанное в работе [9], что существует альтернативный (помимо термических превращений кислотных и сложноэфирных и отщепления фенилантрахиноновых концевых групп, имеющихся в исходном непрогретом полимере) путь образования 2-фенилантрахиона и 3-фенилфлуорона: раскрытие и последующая циклизация фталидного цикла



Интересная экстремальная зависимость была получена при исследовании термодеструкции олигодифениленфталидов с антрахиноновой концевой группой общей формулы



Оказалось (рис. 4), что количество основных продуктов разложения (CO_2 , CO , 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона) с увеличением длины олигомера сначала возрастает, а затем, пройдя через максимум, понижается. Если 2-фенилантрахинон образуется лишь при отщеплении концевых антрахиноновых групп, уменьшение их относительного содержания в олигомере с ростом n должно привести к снижению выхода 2-фенилантрахино-

на. Мы же, при переходе от мономера к димеру, наблюдали обратную картину. Следовательно, существуют другие пути образования 2-фенилантрахинона, и в частности рассмотренный выше механизм внутримолекулярной циклизации дифениленфталидной группы. Протекание таких превращений объясняет и обнаружение 3-фенилфлуоренона в продуктах пиролиза изученных олигодифениленфталидов. Труднее дать приемлемое объяснение увеличению термической устойчивости олигомеров при дальнейшем росте молекул, поскольку большинство исследователей наблюдало уменьшение термостабильности полимергомологов по мере увеличения их длины [12, 13], и только в области высоких ММ для ряда полимеров была обнаружена аналогичная обратная зависимость [14, 15].

На основании полученных результатов можно заключить, что реакции внутримолекулярной циклизации, приводящие к образованию антрахиноновых и флуореноновых структур, характерны

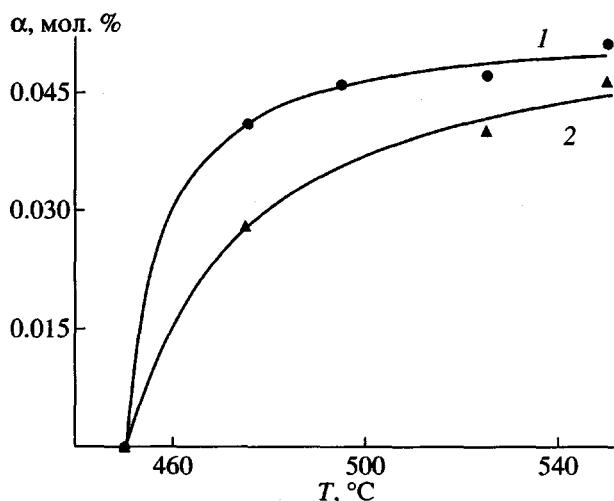


Рис. 3. Температурные зависимости выхода 2-фенилантрахинона (1) и 3-фенилфлуоренона (2) при деструкции в вакууме полидифениленфталида.

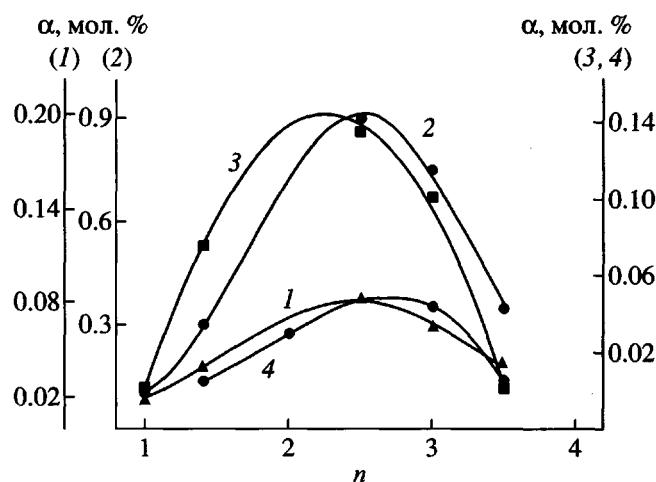


Рис. 4. Выделение CO (1), CO_2 (2), 2-фенилантрахинона (3) и 3-фенилфлуоренона (4) в зависимости от длины цепи олигодифениленфталида с антрахиноновыми концевыми группами. Вакуум, 450°C, продолжительность прогревания 15 мин.

как для менее устойчивых кислотных и сложно-эфирных групп, так и для более стабильных диарилфталидных фрагментов полимерной цепи полидифениленфталида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
2. Ковардаков В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1983.
3. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. Уфа, 1980. 7 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.08.80, № 3905.
4. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. Уфа, 1980. 12 с. – Деп. в ВИНИТИ 09.10.80, № 4310.
5. Ковардаков В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 941.
6. Золотухин М.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1980.
7. Ковардаков В.А., Никифорова Г.И., Капина А.П., Панасенко А.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. Уфа, 1983. 50 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.05.83, № 2773.
8. Крайкин В.А., Лактионов В.М., Золотухин М.Г., Комиссаров В.Д., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. Уфа, 1985. 44 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.08.85, № 5021.
9. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Панасенко А.А., Муслюхов Р.Р., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 28.
10. Lin M.S., Bulkin B.I., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V.19. P.2773.
11. Крайкин В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1988.
12. Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1935. С. 237.
13. Лебедев С.В., Коблянский Г.Г. // Журн. Рос. физ.-хим. общества. 1929. № 61. С. 2175.
14. Madorsky Samuel L. Thermal Degradation of Organic Polymer. New York; London; Sydney: Wiley, 1964. P. 300.
15. Андрианов К.А., Папков В.С., Слонимский Г.Л., Жданов А.А., Якушкина С.Е. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 2030.

Thermal Transformations of Poly(diphenylenephthalide) and Its Low-Molecular-Mass Models

V. A. Kraikin*, V. A. Kovardakov*, and S. N. Salazkin**

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

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

Abstract—The thermal degradation of low-molecular-mass model compounds and oligo- and poly(diphenylenephthalides) bearing various end groups was studied. Based on the quantitative data on the evolution of the major products of degradation (CO, CO₂, 2-phenylanthraquinone, and 3-phenylfluorenone), the relative thermal stabilities of the studied compounds were evaluated, and the possible ways of the transformation of both end groups and middle diarylphthalide moieties of poly(diphenylenephthalide) were considered.