

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДАНТРОНОВ

© 2002 г. В. А. Крайкин*, С. И. Кузнецов*, Р. К. Фаттахов*,
З. Н. Мусина*, С. Н. Салазкин**

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

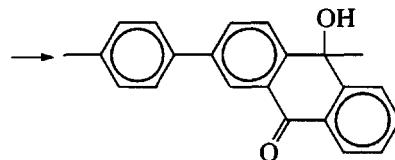
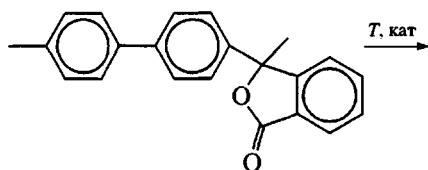
***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 25.07.2001 г.
Принята в печать 10.01.2002 г.

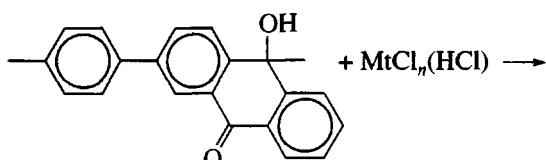
Методами ТГА, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии исследованы термические превращения полидифениленфталидантронов с различным соотношением метоксиантроновых и фталидных групп. Показано, что при 300°C деструкция этих полимеров начинается с распада метоксиантрона-вого цикла, протекающего с выделением окиси углерода и образованием фталидных фрагментов цепи, межмолекулярных сложноэфирных сшивок, а также антрахиноновых и фенильных концевых групп. Выше 400°C образуются преимущественно флуореноновые группы. При дальнейшем повышении температуры все кислородсодержащие фрагменты отщепляют CO: в диапазоне 400–700°C распадаются сложноэфирные, фталидные и антрахиноновые группы, а в диапазоне 600–800°C – флуореноновые.

ВВЕДЕНИЕ

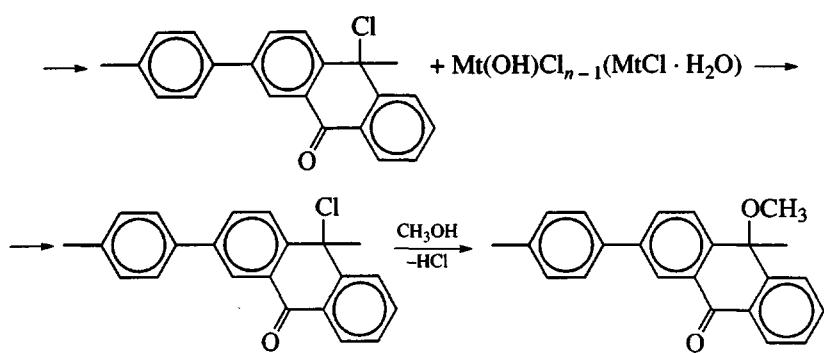
По аналогии с превращениями 3,3-дифенилфталида [1] можно ожидать, что при определенных условиях (высокая температура синтеза, большая концентрация катализатора) поликонденсация *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенила сопровождается протеканием побочных реакций, одна из которых – перегруппировка дифениленфталидных фрагментов полимерной цепи в звенья анtronовой структуры



Анtronольные фрагменты, содержащие реакционноспособную гидроксильную группу, могут хлорироваться катализатором и(или) выделяющимся в ходе реакции хлористым водородом с образованием хлорантроновых групп, которые в свою очередь на стадии выделения полимера могут взаимодействовать с метанолом¹



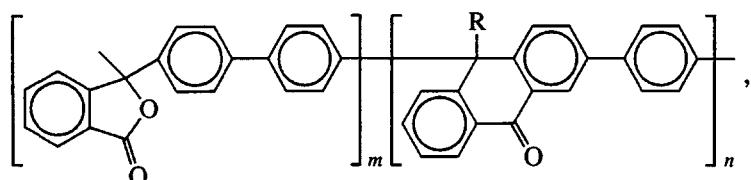
¹ Позже путем таких полимераналогичных превращений, впервые разработанных Ковардаковым, были получены как индивидуальные полиантроны с различными заместителями у четвертичного атома углерода ($-Cl$, $-OH$, $-OCH_3$ и другие), так и смешанные полидифениленфталидантроны переменного состава [2, 3].



Наличие в полидифениленфталиде таких дефектных фрагментов может оказывать негативное влияние на термическую стабильность полимера.

В связи с этим в настоящей работе изучена термическая деструкция смешанных полидифе-

ниленфталиданtronов (I) с различным соотношением дифениленфталидных и метоксиантроновых фрагментов, а также полигидрокси- (II) и полифениленантронов (III), полученных путем полимераналогичных превращений полидифениленфталида



где R = $-OCH_3$ (I); R = $-OH$, m = 0 (II); R = , m = 0 (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия получения полимеров I–III описаны в работах [2, 3]. Из растворов смешанных полидифениленфталиданtronов I в хлороформе отливали пленки, а полимеры II и III использовали в виде порошков.

TGA полимеров и хроматографический анализ газообразных продуктов деструкции проводили на термоанализаторе "Setaram" в атмосфере гелия. Навеска образца 20 мг, скорость нагревания 5 град/мин, скорость расхода газа 70 мл/мин.

ИК-спектры исходных и термообработанных образцов полиметоксиантрона снимали на спектрофотометре "Specord M-80". Полимерную пленку толщиной 8–10 мкм закрепляли в специальном держателе из алюминиевой фольги с приводными отверстиями, позволяющими точно расположить образец в одном и том же месте луча спектрофотометра (в держателе проводили и деструкцию полимера).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ

На кривых ТГА полидифениленфталида I (рис. 1) можно выделить две основные ступени разложения: в интервале 500 и 600°C. Введение в полимерную цепь полидифениленфталида ме-

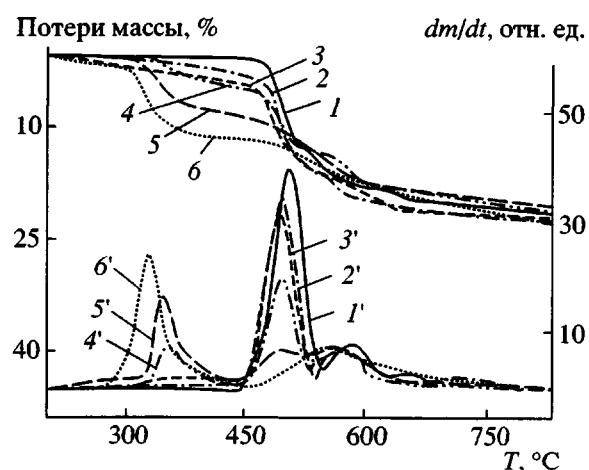


Рис. 1. Кривые ТГА (1–5) и ДТГ (1'–5') полимера I. Здесь и на рис. 2 содержание антровых звеньев 0 (1, 1'), 10 (2, 2'), 25 (3, 3'), 48 (4, 4'), 75 (5, 5') и 98% (6, 6').

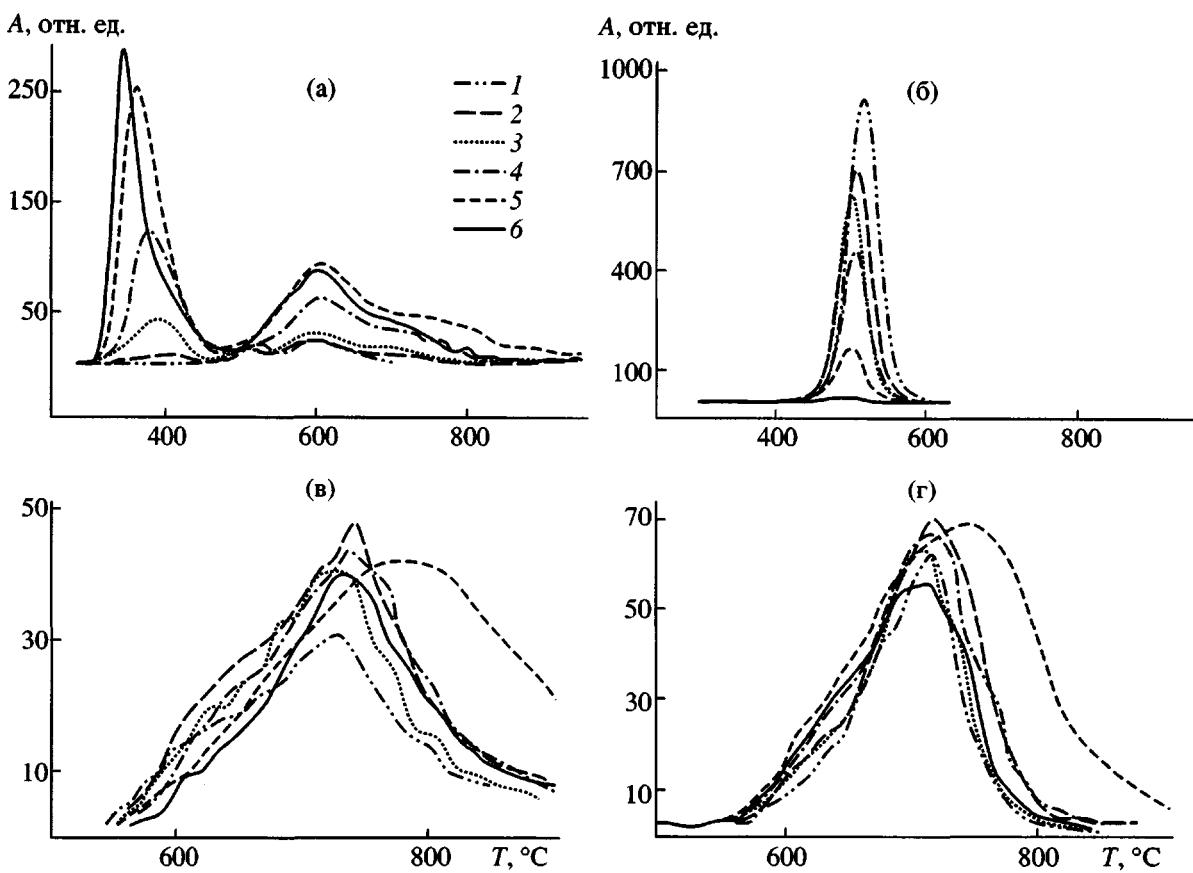


Рис. 2. Кривые выделения CO (а), CO₂ (б), CH₄ (в) и H₂ (г) при термической деструкции полимера I.

токсиантроновых звеньев приводит к появлению новой – низкотемпературной ступени разложения в области 300°C. Чем выше содержание метоксиантроновых фрагментов, тем больше потери массы на этой стадии деструкции и тем меньше потери массы, обусловленные распадом фталидной группы.

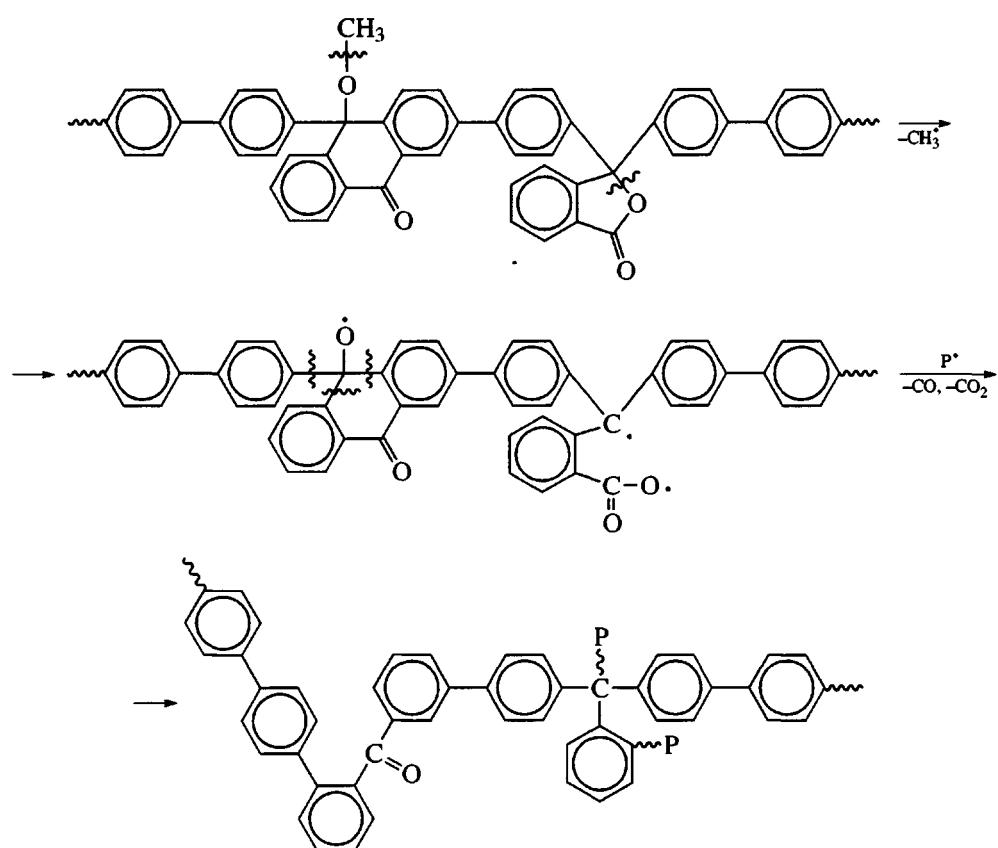
По данным газохроматографического анализа, при деструкции исследованных полимеров образуются окись и двуокись углерода, метан и водород (рис. 2).

Максимумы скорости выделения окиси углерода наблюдаются при 300, 600 и 750°C. Многоступенчатый характер температурной зависимости выделения CO свидетельствует о том, что при деструкции полиантронов формируется несколько типов кислородсодержащих структур, обладающих различной термической стабильностью.

Выделение CO в области 300°C обусловлено в первую очередь разложением метоксиантроновых фрагментов цепи: с увеличением их содержания в полимере скорость выделения газа возраста-

ет. В то же время в продуктах деструкции наблюдается снижение содержания CO₂, образующегося при распаде лактонного цикла (максимум скорости выделения при 500°C).

Теоретически при разложении метоксиантронового звена оксид углерода может образовываться как в результате отщепления карбонильной группы, так и вследствие термических превращений фрагмента,ключающего метоксильную группу, связанную с четвертичным атомом углерода. По сравнению со вторым вариантом, который требует синхронного разрыва четырех связей, отрыв карбонильной группы, на первый взгляд, выглядит более предпочтительным. Однако сопоставление температурных кривых выделения оксида углерода (рис. 3) для полиантронов, различающихся строением радикала у четвертичного атома углерода (полимеры I–III), приводит к обратному выводу: основной причиной образования CO является термическое превращение фрагмента,ключающего метокси-группу, связанную с четвертичным атомом углерода



Так, замена оксиметильной группы на гидроксильную (полимер II) вызывает резкое понижение выхода CO, что обусловлено протеканием дегидратации и образованием термически более устойчивых простых эфирных связей между макромолекулами². При деструкции полиантрона, имеющего при четвертичном атоме углерода фенильное кольцо (полимер III), окись углерода в области 300°C образуется лишь в следовых количествах.

По аналогии с деструкцией циклического метилового эфира бензоилбензойной кислоты и олигодифениленфталидов с соответствующей концевой группой [4] можно было ожидать, что на низкотемпературной стадии разложения полимеров с метоксиантроновыми звеньями в цепи, наряду с оксидом углерода, будет происходить и выделение метана. Однако и для смешанных полидифениленфталидантронов I, и в случае полиметоксиантрона III образование CH₄ наблюдается лишь выше 650°C (рис. 2в). При этом количество выделяющегося газа мало зависит от состава

полиантрона: оно практически такое же, как и при деструкции полидифениленфталида. По всей видимости, метан образуется при пиролизе ароматических ядер, о чем свидетельствует и выделение водорода в этом температурном диапазоне (рис. 2г).

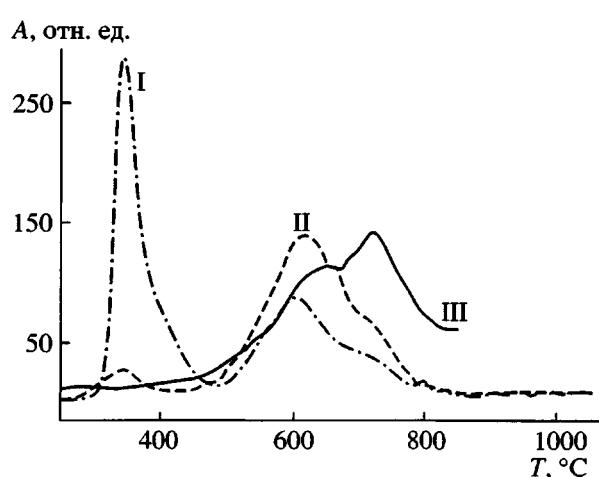


Рис. 3. Температурная зависимость выделения CO при термодеструкции полимеров I, II и III.

² При проведении деструкции полимера II в ампуле вода конденсируется в ее верхней холодной части.

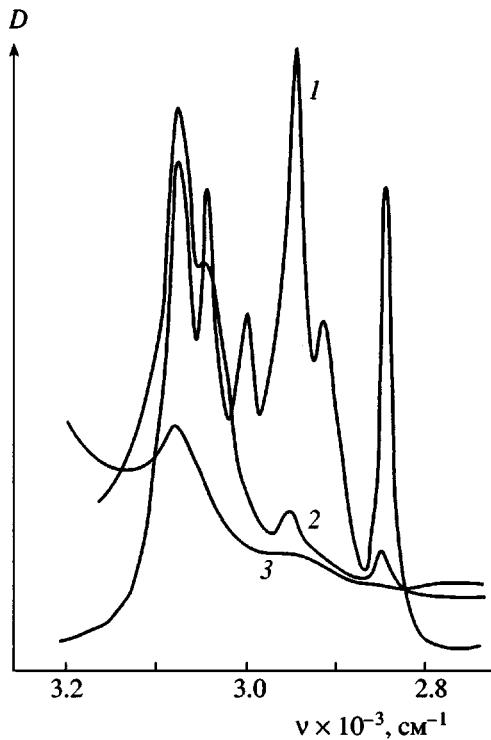


Рис. 4. Изменение формы полос поглощения метоксильной группы в процессе ступенчатого нагревания полиметоксиантрона III ($d \sim 10$ мкм) в атмосфере аргона: 1 — исходный полимер; 2, 3 — полимер после прогревания в течение 30 мин при 300 (2) и 450°C (3).

Отсутствие метана в продуктах разложения полимера I на низкотемпературной стадии деструкции может иметь несколько объяснений. Во-первых, метильные радикалы могут присоединяться к полимеру с образованием термически более устойчивых фрагментов, распадающихся при более высоких температурах. Во-вторых, нельзя исключить и такой механизм распада метоксиантронового цикла, при котором отщепляется не метильный, а метоксильный радикал, превращающийся (после отрыва атома водорода от полимера) в метиловый спирт.

ИК-спектроскопия

Для исследования термических превращений полиметоксиантрона методом ИК-спектроскопии пленку полимера подвергали ступенчатому нагреванию в токе аргона при 300, 400 и 450°C.

Прогревание полимера при 300°C приводит к снижению интенсивности характеристических полос поглощения метоксильной группы в областях 2828 и 1078 см⁻¹ (соответственно валентные

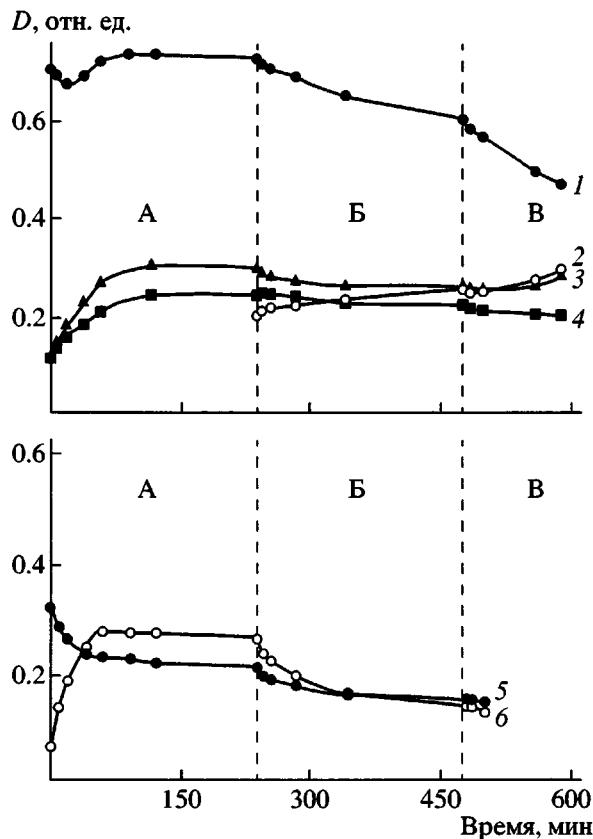


Рис. 5. Изменение интенсивности поглощения валентных колебаний карбонильных групп (1–4) и вибрационных колебаний водородных связей (5, 6) в процессе ступенчатого нагревания в атмосфере аргона полиметоксиантрона III при 300 (А), 400 (Б) и 450°C (В): 1 — 1672, 2 — 1720, 3 — 1742, 4 — 1780, 5 — 712, 6 — 760 см⁻¹.

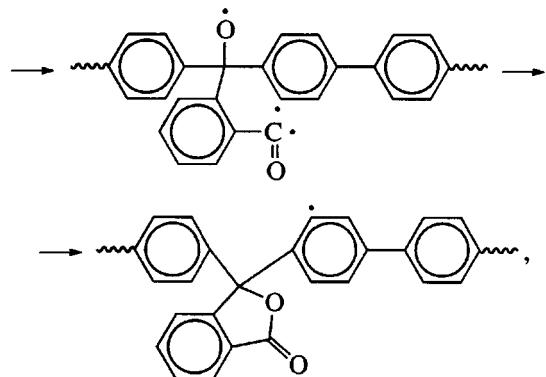
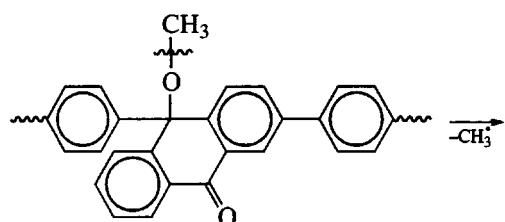
колебания связей $O-CH_3$ и $C-O$) и метильной — в области 2850–3000 см⁻¹ (валентные колебания связей $C-H$ [5]) (рис. 4).

Наряду с метоксильной группой при термической деструкции анtronового цикла затрагивается и карбонильная группа. Интенсивность ее полосы поглощения (1672 см⁻¹) в процессе старения полиметоксиантрона изменяется сложным образом: в первые минуты нагревания уменьшается, затем начинает нарастать, а после 60 мин деструкции выходит на плато, достигая значения большего, чем для непрогретого полимера (рис. 5). Это указывает на одновременное протекание термических превращений, приводящих как к уменьшению, так и к увеличению ее содержания в полимере.

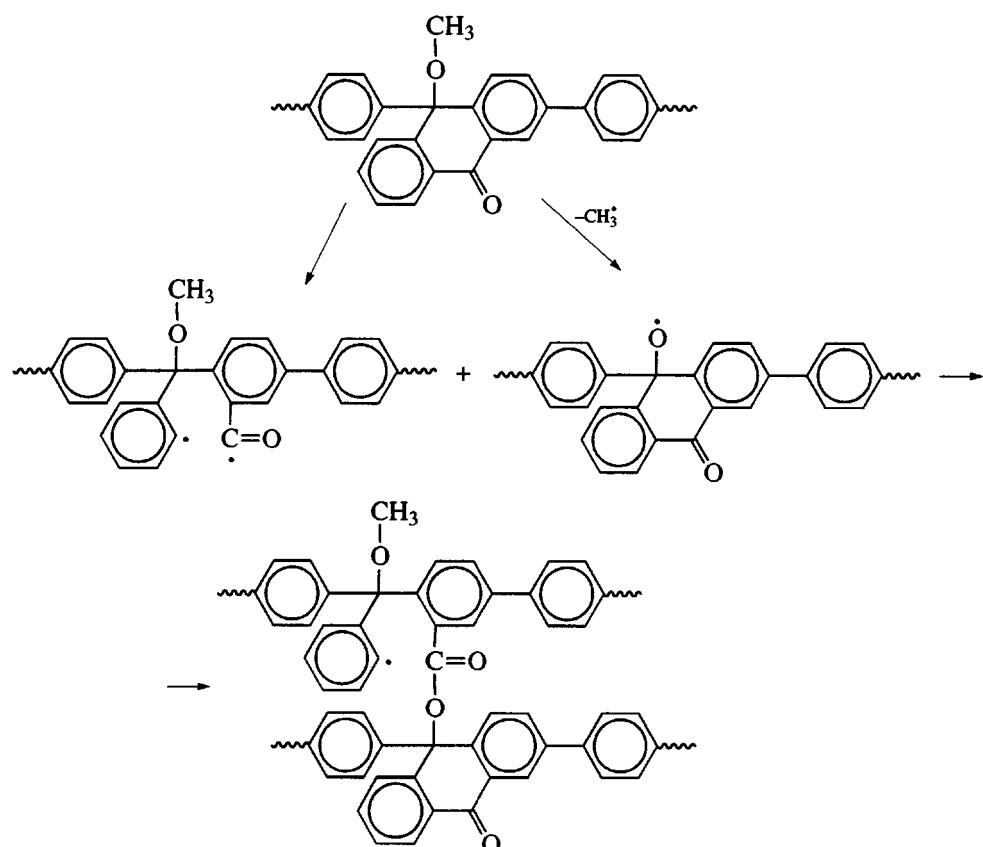
К превращениям первого типа можно отнести реакции, приводящие к образованию фталидных, сложноэфирных и флуореноновых фрагментов в полимерной цепи: в спектрах термообработанно-

го при 300°C полиметоксигидроантрона III в области карбонильного поглощения регистрируются три новые полосы в областях 1778–1780, 1742–1752 и 1714–1720 см⁻¹ (рис. 6а).

Появление карбонильной полосы при 1778 см⁻¹ может свидетельствовать о перегруппировке анtronового цикла во фталидный



а полоса в области 1742–1752 см⁻¹ с большой долей вероятности может быть отнесена к валентным колебаниям кето-группы сложноэфирной сшивки между соседними макромолекулами



И, наконец, распад анtronового цикла может происходить с образованием флуореновых концевых групп, на что указывает появление в ИК-спектрах прогретого при 400°C полимера карбониль-

ной полосы в области 1714–1720 см⁻¹ (в спектрах полимера, подвергнутого старению при 300°C, она проявляется в виде плеча и перекрывается полосой 1752 см⁻¹) (рис. 6б).

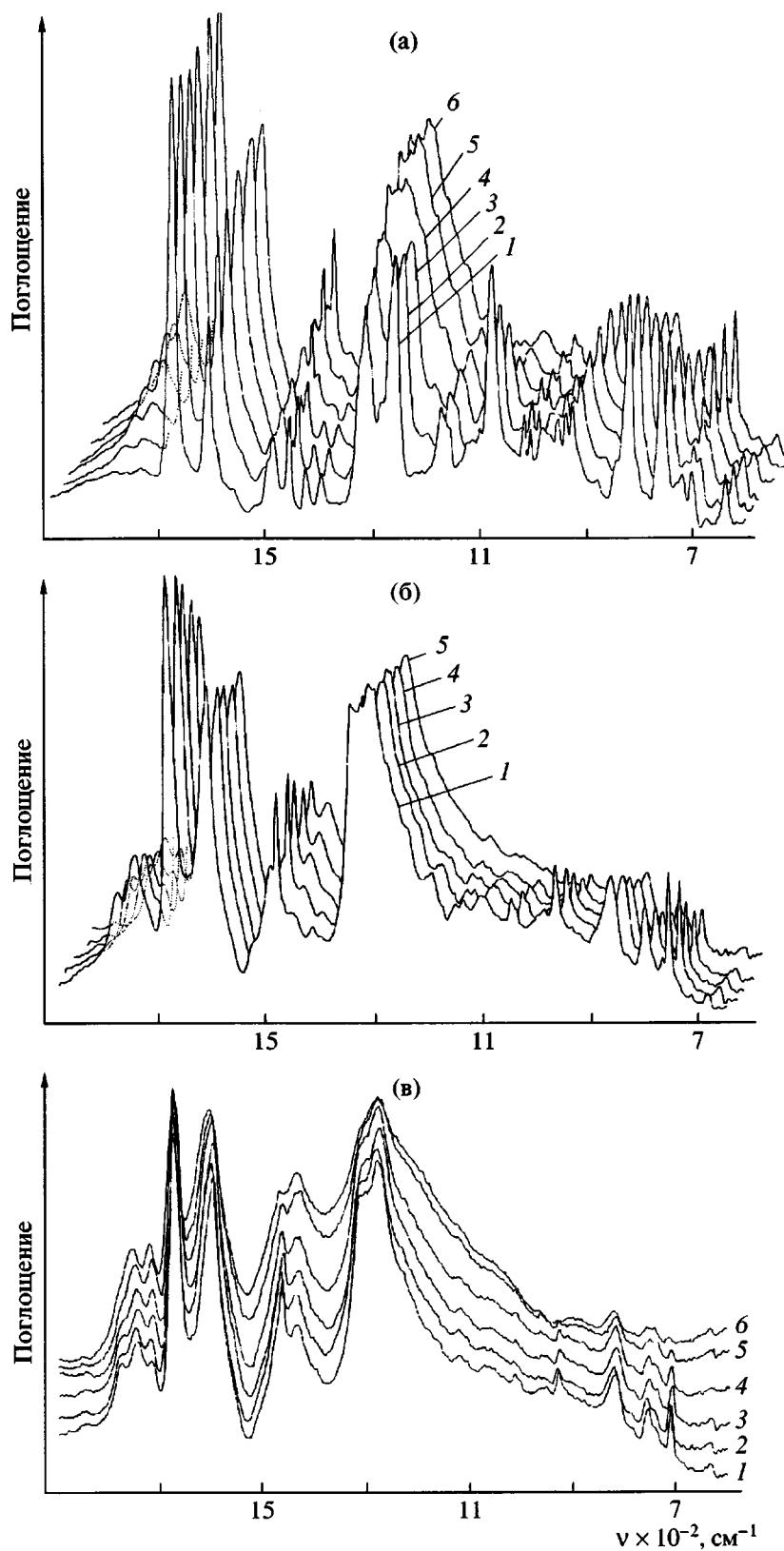
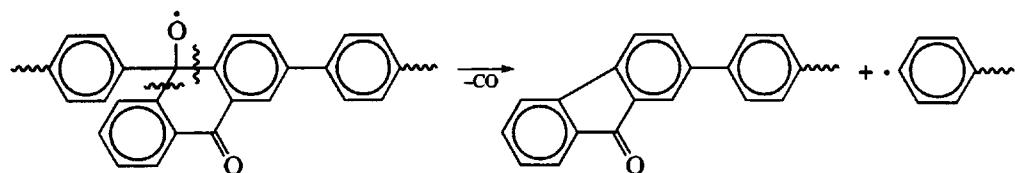
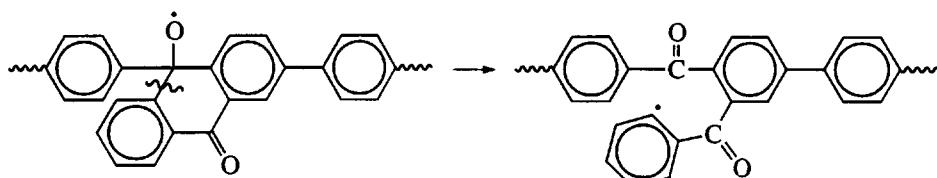


Рис. 6. ИК-спектры полиметоксиантрона ($d \sim 10$ мкм) после прогревания в атмосфере аргона. а: при 300°C в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 60 (5) и 150 мин (6); б: при 300°C в течение 240 мин (1), а затем при 400°C в течение 5 (2), 45 (3), 105 (4) и 240 мин (5); в: при 300°C в течение 240 мин и при 400°C в течение 240 мин (1), а затем при 450°C в течение 5 (2), 10 (3), 20 (4), 80 (5) и 110 мин (6).



С другой стороны, увеличение интенсивности полосы 1672 cm^{-1} позволяет предположить, что на более поздней стадии старения протекают реакции, приводящие к образованию новых карбо-

нильных групп, поглощающих в этой же области спектра. Так, стабилизация пероксидного радикала может осуществляться с образованием кетогруппы в виде бензофенонового фрагмента цепи



В пользу такого механизма разрыва анtronового цикла свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения 760 cm^{-1} (вибрационные колебания атомов водорода в 1,2-дизамещенном фениленовом кольце), а также появление в спектрах прогретого полимера полосы 712 cm^{-1} , характерной для вибрационных колебаний связей C–H в монозамещенных производных бензола. Отложив значения оптической плотности полос 760 и 712 cm^{-1} (при различной глубине конверсии полимера) в коорди-

натах $D_{712} - D_{760}$, мы получили зависимость, описываемую уравнением прямой линии³ с коэффициентом корреляции 0.995 (рис. 7), что подтверждает вывод об образовании монозамещенных фенильных колец при разрыве анtronового цикла.

Увеличение интенсивности поглощения полосы 1672 cm^{-1} и ее смещение в длинноволновую область (до 1676 cm^{-1}) может быть вызвано также и образованием антрахиноновых концевых групп

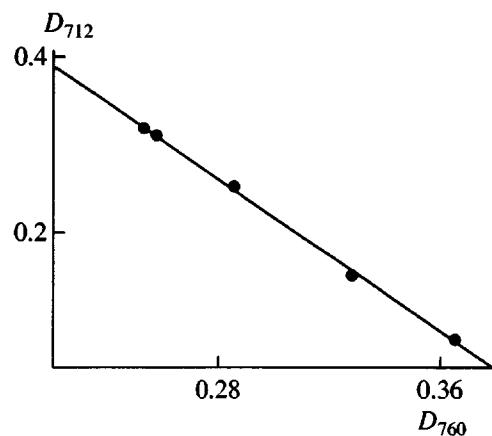
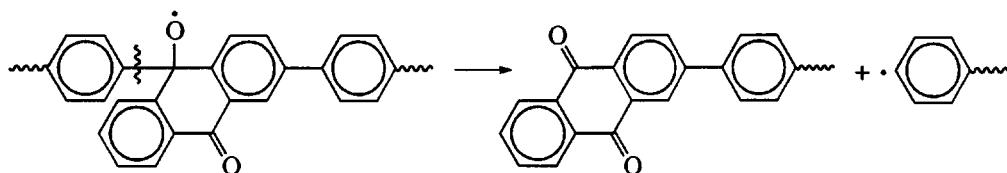


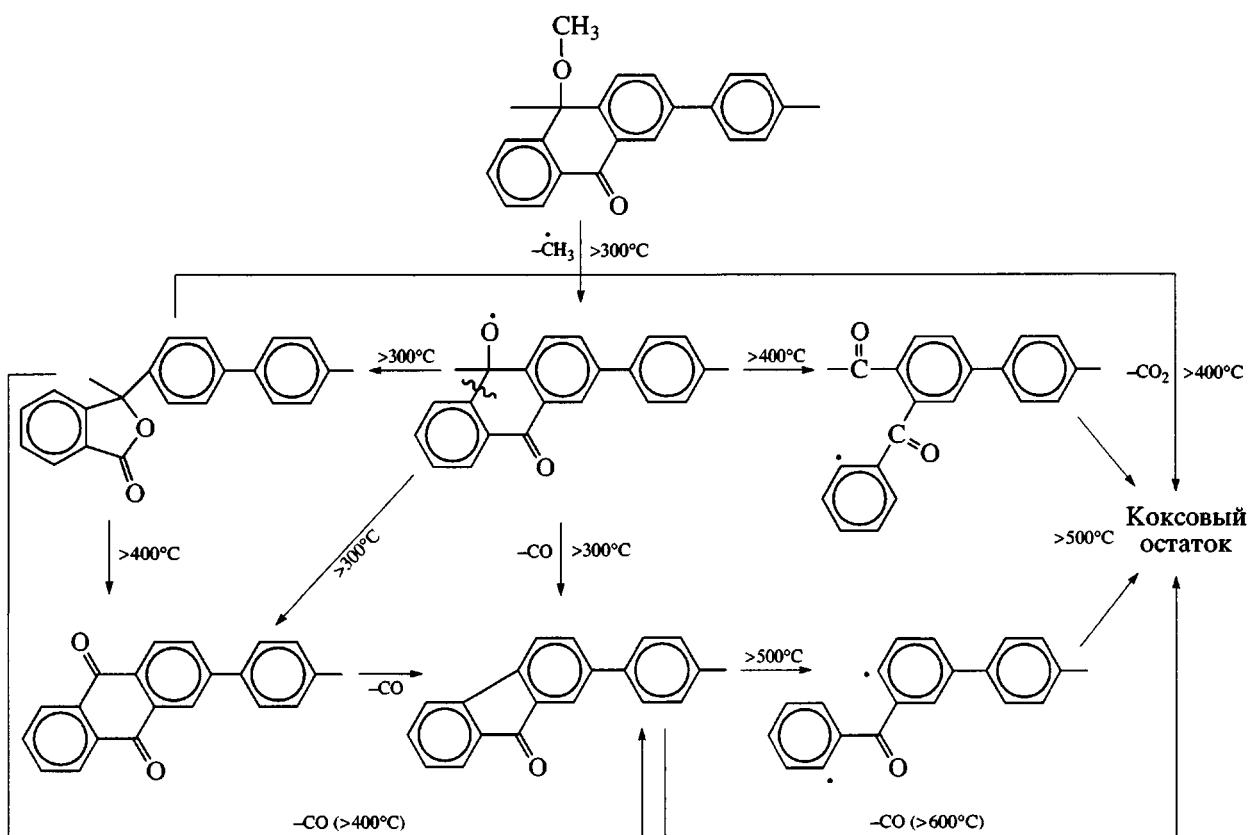
Рис. 7. Взаимосвязь между D_{712} и D_{760} для полиметоксиантрона III. Термодеструкция в атмосфере аргона при 300°C .

³ Если вещество А превращается в вещество В, и каждое из этих веществ в спектре имеет изолированную полосу поглощения, то зависимость D_A от D_B (D – оптическая плотность) представляет собой прямую линию [6]. Данную методику используют и при изучении реакций в полимерах, если в их спектрах наблюдаются полосы поглощения, характерные для исходных групп и групп продуктов превращения [7].



Кислородсодержащие структуры, образующиеся при 300°C (за исключением флуореноновых фрагментов, количество которых увеличивалось на протяжении всего периода старения), при дальнейшем ступенчатом повышении температуры деструкции до 400, а затем до 450°C, начинают распадаться (рис. 5).

Обобщая полученные результаты (а также данные по деструкции полидифениленфталида [8]), можно представить такую последовательность превращений, протекающих при термическом старении исследованных полимеров:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlenk W., Bergman E. // Liebigs Ann. Chem. 1928. B. 463. S. 150.
2. Золотухин М.Г., Фаттахов Р.К., Ковардаков В.А., Егоров А.Е., Шитиков А.В., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Крайкин В.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 3. С. 633.
3. Zolotukhin M.G., Fattakhov R.K., Kovardakov V.A., Egorov A.E., Salazkin S.N., Sultanova V.S., Musluchov R.K., Khalilov L.M. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. S. 533.
4. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1399.

5. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Ч. 1.
6. Динабург М.С., Кольцов Ю.И., Журавлев Г.И., Корсаков В.С. А. с. 273651 СССР. // Б.И. 1970. № 20.
7. Кольцов Ю.И. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 9. С. 1822.
8. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Панасенко А.А., Муслухов Р.Р., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. 1992. А. Т. 34. № 6. С.28.

Thermal Transformations of Poly(diphenylenephthalide anthrones)

V. A. Kraikin*, S. I. Kuznetsov*, R. K. Fattakhov*,
Z. N. Musina*, 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, 119991 Russia

Abstract—The thermal transformations of poly(diphenylenephthalide anthrones) with various ratios of methoxyanthrone and phthalide groups were studied by TGA, gas chromatography, and IR spectroscopy. It was shown that, at 300°C, the degradation of these polymers begins from the decomposition of a methoxyanthrone cycle to evolve carbon oxide and to form phthalide chain fragments, intermolecular ester crosslinks, as well as anthraquinone and phenyl end groups. Above 400°C, degradation predominantly yields fluorenone groups. When temperature continues to increase, all oxygen-containing fragments eliminate CO: in the 400–700°C range, the decomposition of ester, phthalide, and anthraquinone groups takes place, while fluorenone groups decompose in the interval between 600 and 800°C.