

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЭФИРА

© 2005 г. З. Н. Мусина*, В. А. Крайкин*, Н. Г. Гилева*, Л. Т. Ильясова*,
А. А. Фатыхов*, С. И. Кузнецов*, С. Н. Салазкин**

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

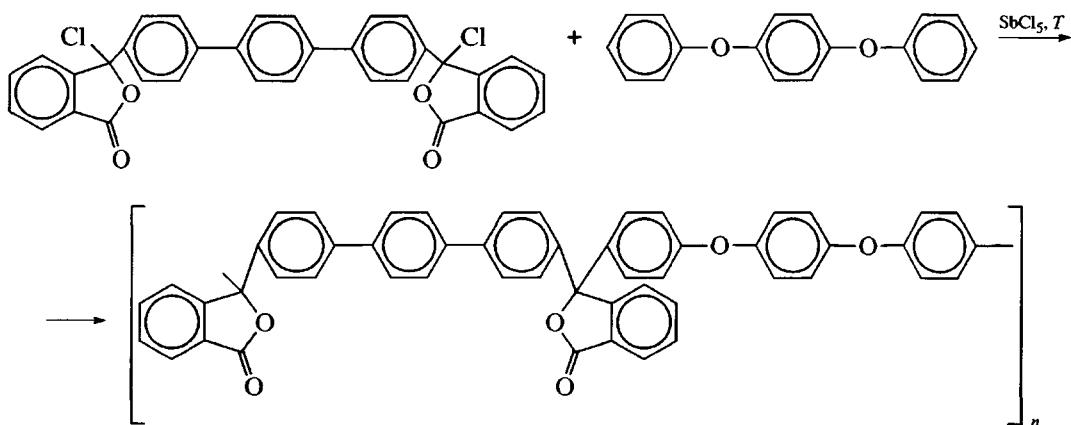
**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.
Принята в печать 06.09.2004 г.

Изучено влияние условий синтеза на свойства полиариленфталидэфира, синтезированного из 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)терфенила и 1,4-дифеноксибензола. С увеличением характеристической вязкости полимера энергия активации термодеструкции полиариленфталидэфира возрастает. Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что относительно низкая термостабильность образцов полиариленфталидэфира, полученных в жестких условиях синтеза, обусловлена наличием дефектных фрагментов в полимерной цепи и образованием разветвленных макромолекул.

Условия синтеза существенно влияют на свойства образующихся полимеров [1, 2]. Это относится и к полигетероариленам, синтезируемым по реакции электрофильного замещения [3]. Так, при использовании в качестве мономеров псевдохлорангидридов *ортого*-кетокарбоновых кислот наряду с полимеризацией возможно протекание внутримолекулярного дегидрохлорирования, приводящего к обрыву цепи и образованию концевой антрахиноновой группы. Соот-

ношение основной и побочной реакций в значительной степени определяется условиями синтеза, и прежде всего температурой [4]. В настоящей работе проведено исследование свойств нового полиариленфталидэфира (**ПАФЭ**) на основе псевдохлорангидрида 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила, полученного при варьировании концентраций катализатора и мономеров, а также температуры синтеза:



E-mail: kraikin@anrb.ru (Мусина Зенфира Науфаровна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Дифеноксибензол

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и холодильником Либиха, помещали 34.2 г фенола и нагревали до 42–45°C. После плавления фенола нагревание прекращали, в колбу вносили 12.3 г измельченного KOH и включали мешалку. После растворения всей щелочи возобновляли нагревание, в течение 2–3 ч температуру поднимали до 225°C и выдерживали при этой температуре 2 ч. После отгонки воды и фенола из реакционной массы нагревание прекращали, холодильник Либиха заменяли обратным холодильником и вносили 4 г порошка меди, вновь нагревали до 220°C при перемешивании. Небольшими порциями в течение 3 ч через холодильник приливали 49.8 г сухого свежеперегнанного 4-бромдифенилового эфира, поддерживая температуру ниже 190°C. После этого смесь перемешивали при 220°C в течение 3 ч, считая от момента введения последней порции 4-бромдифенилового эфира, затем охлаждали до 50°C и при перемешивании приливали по каплям 16 г 20%-ной H₂SO₄ до слабокислой реакции. Реакционную массу промывали водой до нейтральной реакции, органический слой отделяли и перемешивали с 200 мл серного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, эфирный раствор пропускали через колонку с окисью алюминия, упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в этаноле, очищали кипячением с активированным углем и последующей трехкратной перекристаллизацией из этанола. Получено 50 г (80%) продукта, $T_{пл} = 75\text{--}76°C$.

Найдено, %: C 82.35; H 5.23.

Вычислено, %: C 82.44; H 5.34.

4,4'-Бис-(3-хлор-3-фталидили)терфенил

В круглодонную колбу помещали 52.6 г (0.1 моля) 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила, 200 мл хлористого тионила и кипятили с обратным холодильником 6 ч, после чего смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре Шотта хлористым тионилом и гексаном. Осадок сушили в вакууме при

80°C в течение 10 ч. Получено 46.3 г (88%) продукта, $T_{пл} = 269\text{--}271°C$.

Найдено, %: C 72.00; H 3.52; Cl 12.30.

Вычислено, %: C 72.47; H 3.55; Cl 12.60.

Полиариленфталидэфир

В трехгорлую колбу, на 50 мл снабженную обратным воздушным холодильником, счетчиком пузырьков и механической мешалкой с гидрозатвором, вносили 1.13 г (0.005 моля) 1,4-дифеноксибензола, 2.8172 г (0.005 моля) 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидили)терфенила и 5 мл нитробензола (1 моль/л). Смесь нагревали до 110°C и вводили 0.048 мл SbCl₅ (7.5 мол. %). При этом изменялся цвет смеси и выделялся HCl через счетчик пузырьков. Реакционную массу перемешивали при этой температуре 10 ч, охлаждали, растворяли в ДМФА, фильтровали и высаживали в метиловый спирт. Выделенный полимер промывали метanolом в проточном экстракторе, а затем сушили при 100°C в течение 10 ч. Выход 3.5 г (95%).

Найдено, %: C 82.82; H 4.40.

Вычислено, %: C 82.90; H 4.25.

Характеристическую вязкость полимеров измеряли в хлороформе по стандартной методике. Определение прочностных и деформационных характеристик пленочных образцов проводили на разрывной машине FP-10 при скорости перемещения траверсы 10 мм/мин.

Температуры стеклования и текучести полимеров находили на термомеханической установке при нагрузке на образец 30 г/мм² и скорости нагревания 3 град/мин. Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли на дериватографе Q-1000 фирмы MOM в инертной среде и на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Изотермический анализ проводили в атмосфере аргона при скорости подачи газа 50 мл/мин. Навеска образца (пленка толщиной ~50 мкм) – 100 мг, точность поддержания температуры ±0.5°. Методика определения кинетических параметров термодеструкции приведена в работе [5].

Деструкцию ПАФЭ и анализ газообразных продуктов разложения выполняли на термоаналитической установке, устройство которой и методика эксперимента описаны в работе [6]. Разделение газов осуществляли на двух колонках из не-

Таблица 1. Термические характеристики полиариленфталидов

Поли- мер	Структурная формула полимера	Температура, °C		
		стекло- вания	теку- чести	начала разло- жения
I [7]		—		468
II [7]		—	370	462
III		225	360	460

ржавеющей стали диаметром 3 мм длиной 1 и 1.5 м, заполненных соответственно углем марки СКТ и "Порапаком-*Q*". Расход газа-носителя (гелий) 60 мл/мин, температура колонок 60°C, ток моста катарометра 205 мА.

Электронные спектры поглощения полимера регистрировали на спектрофотометре UV-3100 фирмы "Shimadzu". Спектрофотометрию растворов полимера с концентрацией $(0.1\text{--}1.0) \times 10^{-4}$ моль/л в 96%-ной серной кислоте (о. с. ч.) проводили при 20°C. ИК-спектры образцов полимера записывали на спектрофотометре "Specord M-80". Использовали кюветы из KCl толщиной 0.05 см, концентрация растворов полимера в хлороформе составляла $\sim 10^{-2}$ моль/л. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на приборе "Bruker AM-300" с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт – тетраметилсилан. Для снятия спектров использовали 15%-ные растворы полимера и модельных соединений в CDCl_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

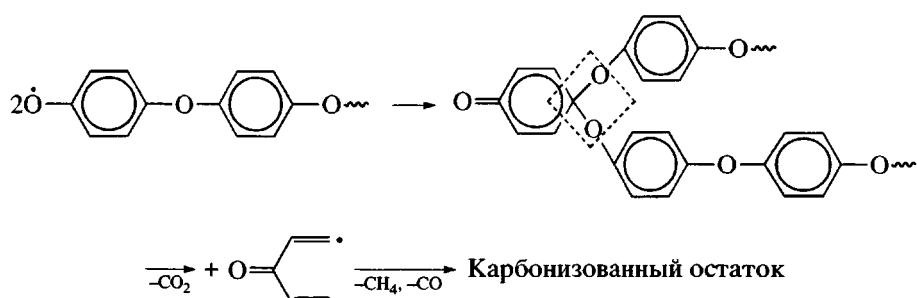
Синтезированный ПАФЭ хорошо растворяется в хлорированных углеводородах (хлороформ,

дихлорэтан, тетрахлорэтан, *o*-хлорфенол и т.д.), азотосодержащих растворителях (ДМФА, нитробензол, бензонитрил и т.д.), а также хлористом тиониле и серной кислоте. Из раствора ПАФЭ в хлороформе были отлиты бесцветные пленки с прочностью на разрыв 80–85 МПа и относительным удлинением 10%.

Одна из целей, которые мы преследовали при синтезе ПАФЭ, заключалась в увеличении гибкости полимерной цепи за счет "разбавления" терфенильных фрагментов дифеноксибензольными. Как было показано ранее [7], политефениленфталид является жесткоцепным полимером, не размягчающимся в условиях термомеханических испытаний вплоть до температуры начала разложения. Введение в полимерную цепь дифенилоксидфталидных звеньев позволяет существенно снизить температуру текучести полимера. Замена дифенилоксидных фрагментов на дифенилоксибензольные с двумя шарнирными атомами кислорода незначительно сказывается на температуре текучести $T_{\text{тек}}$, но приводит к появлению в ПАФЭ высокоэластического состояния (табл. 1).

По данным динамического ТГА, температура начала разложения ПАФЭ составляет 460°C в инертной среде и 450°C на воздухе. Повышение ММ полимера приводит к уменьшению потерь массы на глубоких стадиях превращения и увеличению выхода коксового остатка. По данным хроматографического анализа, основным газообразным продуктом термической деструкции ПАФЭ является диоксид углерода; CO выделяется значительно меньше, и его содержание не превышает 2–3 мол. % от общего количества газов. Максимальное количество CO₂, образующегося в

процессе деструкции ПАФЭ, составляет 2.4 моля на 1 моль полимерного звена и превосходит теоретическое ($\alpha = 2$), рассчитанное из предположения, что все фталидные циклы распадаются с выделением только двуокиси углерода. По всей видимости, в процессе образования диоксида углерода помимо фталидных групп участвуют и другие фрагменты цепи. В частности, в литературе имеются сведения [8] об образовании CO₂ при разложении простых эфирных групп в полифениленоксиде по схеме



Наиболее подробно была изучена кинетика деструкции ПАФЭ в изотермических условиях. Полученные кривые потерь массы описываются уравнением реакции первого порядка и удовлетворительно спрямляются в координатах “конверсия–корень квадратный из продолжительности старения”, что позволило рассчитать эффективные константы скорости термодеструкции

полимера. Значения энергии активации этого процесса для образцов ПАФЭ, полученных в разных условиях синтеза, были найдены из зависимости константы скорости потери массы от обратной температуры.

Зависимость характеристической вязкости от концентрации мономеров в реакционной среде имеет экстремальный характер. С увеличением концентрации мономеров характеристическая вязкость ПАФЭ сначала возрастает, а затем, пройдя через максимум, начинает снижаться. Аналогичным образом с повышением концентрации мономеров изменяется и E_a термодеструкции образцов ПАФЭ. Оптимальная концентрация мономеров c_m , при которой получен полимер с максимальной $[\eta]$ и наибольшим значением E_a , составляет 1 моль/л (рис. 1).

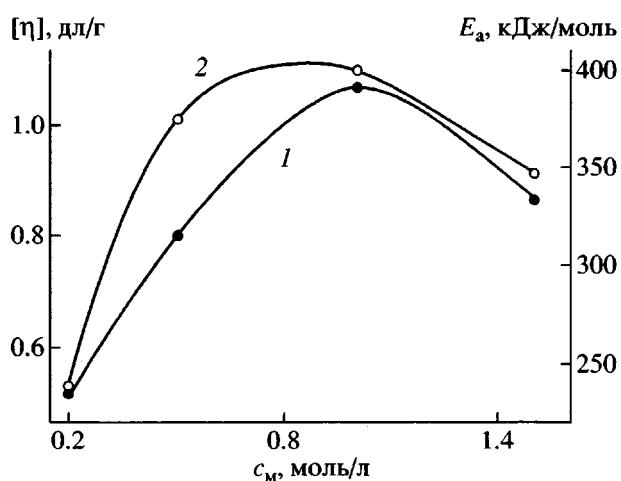


Рис. 1. Влияние концентрации мономеров на характеристическую вязкость (1) и энергию активации (2) термодеструкции ПАФЭ. Концентрация катализатора 7.5 мол. %, температура синтеза 110°C.

При повышении содержания катализатора в реакционной системе от 2.5 до 7.5 мол. % наблюдается рост характеристической вязкости полимера (рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации SbCl₅ приводит к появлению гель-фракции и уменьшению $[\eta]$ растворимой части полимера. Энергия активации термодеструкции ПАФЭ изменяется симбатно с изменением характеристической вязкости.

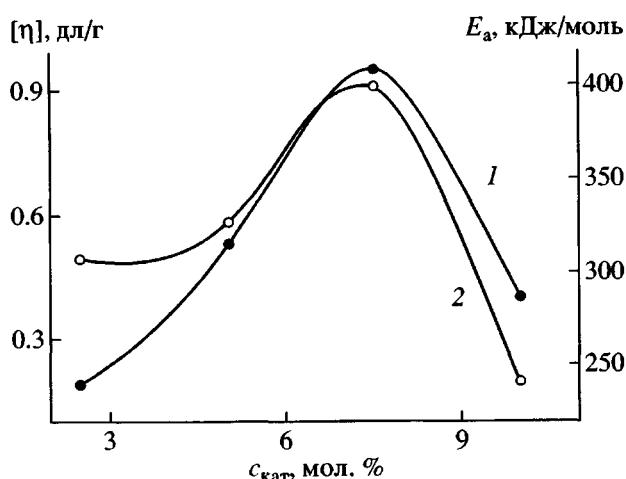


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора на характеристическую вязкость (1) и энергию активации (2) термодеструкции ПАФЭ. Концентрация мономеров 1 моль/л, температура синтеза 110°C.

На рис. 3 приведены зависимости характеристической вязкости и энергии активации термодеструкции образцов ПАФЭ от температуры синтеза полимеров. Увеличение температуры реакционной среды с 90 до 130°C сопровождается возрастанием как $[\eta]$, так и E_a . Дальнейшее повышение температуры не оказывается на значениях характеристической вязкости, но способствует снижению эффективной энергии активации термодеструкции полимера.

Сравнительно низкая термостабильность образцов ПАФЭ, полученных в жестких условиях синтеза (при максимальном содержании катализатора и максимальной температуре), может быть обусловлена как наличием дефектных звеньев, так и образованием разветвленных макро-

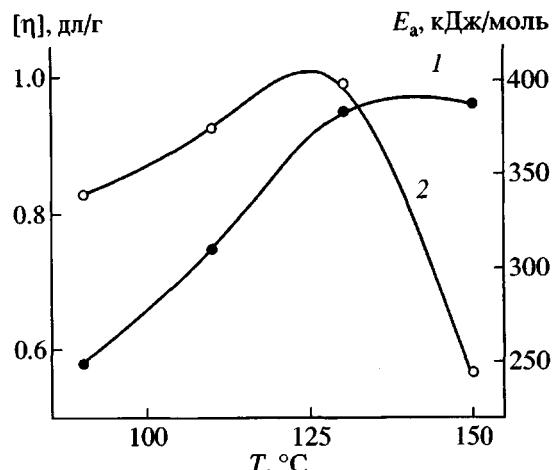
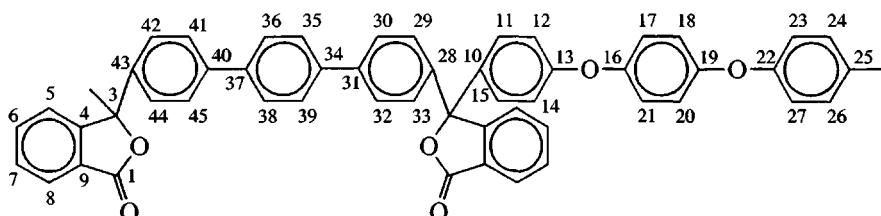


Рис. 3. Температурные зависимости характеристической вязкости (1) и энергии активации (2) термодеструкции ПАФЭ. Концентрация катализатора 7.5 моль %, концентрация мономеров 0.5 моль/л.

молекул в результате замещения по дифенокси-бензольному фрагменту полимерной цепи (замещения по терфенильному фрагменту не обнаружено). Об образовании дефектных структур свидетельствует светло-коричневая окраска образцов, а также появление в ИК-спектрах полос поглощения 1688 и 1710 cm^{-1} , характерных для колебаний карбонильных групп антрахиноновых и флуореновых концевых фрагментов [9].

Оценка возможности образования в процессе поликонденсации ПАФЭ разветвленных структур проведена методом ЯМР ^{13}C . Отнесение сигналов сделано на основании спектров низкомолекулярного модельного соединения (1,4-дифеноксибензола) и расчетов по программе ACD-Lab.



При переходе от полимера, полученного в оптимальных условиях (образец 1) к низкомолекулярным образцам, синтезированным в присутствии максимального (образец 2) и минимального

количества катализатора (образец 3), наблюдается расщепление синглетных сигналов углеродных атомов фталидного цикла (C_3 и C_4), а также третичных углеродных атомов (C_{11} , C_{15} , C_{24} , C_{26}) ди-

Таблица 2. Химические сдвиги углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C полиариленфталидэфира (образцы 1–3) и 1,4-дифеноксибензола (образец 4)

Атом С	Значения δ (м.д.) для образцов			
	1	2	3	4
1	169.6	169.7	169.6	—
3	91.3	91.3	91.3	—
4	152.1	152.0	152.0	—
5	124.1	124.2	124.1	—
6	134.3	134.4	134.2	—
7	126.2	126.2	126.1	—
8	129.5	129.6	129.5	—
9	125.7	125.6	125.6	—
10, 25	135.2	135.2	135.1	123.0
11, 15, 24, 26	129.1	129.1	129.0	129.8
12, 14, 23, 27	117.8	117.8	117.7	118.3
13, 22	158.2	158.2	158.2	157.8
16, 19	152.4	152.4	152.3	152.7
17, 18, 20, 21	121.1	121.1	121.0	120.5
28, 43	140.8	140.8	140.7	—
29, 33, 42, 44	127.5	127.5	127.4	—
30, 32, 41, 45	127.6	127.6	127.5	—
31, 40	140.1	140.1	140.0	—
34, 37	139.5	139.5	139.4	—
35, 36, 38, 39	127.2	127.2	127.0	—

феноксибензольной группы (табл. 2). В то же время снижение ММ полимера приводит к увеличению интенсивности резонансных сигналов в области 118, 121, 123 и 129 м.д., которые соответствуют третичным углеродным атомам 1,4-дифеноксибензола (образец 4) и появлению в слабом поле характеристических сигналов в области 153 и 157 м.д., идентичных сигналам четвертичных атомов углерода в 1,4-дифеноксибензоле. Кроме того, в спектрах низкомолекулярных образцов регистрируются дополнительные синглетные сигналы 117.6, 135.0, 151.7 и 158.3 м.д. и дуплетный сигнал 129.7 м.д.

Расщепление и появление новых сигналов в спектрах образцов с низкими значениями характеристической вязкости связано с неэквивалентностью атомов углерода дифеноксибензольного фрагмента в основной цепи и на ее концах. Поскольку снижение ММ полимера приводит к уве-

личению удельного содержания концевых групп, интенсивность этих сигналов при переходе от образца 1 к образцу 4 возрастает. Кроме того, высокая интенсивность сигналов 118 и 121 м.д. в спектре образца, полученного при максимальной температуре, но имеющего такую же характеристическую вязкость, что и ПАФЭ, синтезированного в оптимальных условиях, свидетельствует об образовании разветвленных структур (увеличение относительного содержания концевых групп за счет боковых ответвлений).

О протекании процессов ветвления при высоких температурах синтеза свидетельствуют и данные УФ-спектрофотометрии сернокислотных растворов ПАФЭ. Повышение характеристической вязкости образцов ПАФЭ линейного строения (рис. 4) сопровождается возрастанием длины волны главного максимума поглощения (благодаря увеличению степени сопряжения образующихся при ионизации фталидного цикла карбкатионов [10]). При появлении в макромолекуле разветвлений цепь сопряжения разрывается, и длина волны главного максимума поглощения становится пропорциональна длине ветви, ограниченной узлами ветвления или ее концом [11]. Поэтому, чем сильнее разветвлена полимерная цепь и чем короче длина ветвей, тем больше величина гипсохромного сдвига λ_{\max} и тем меньше коэффициент экстинкции ϵ_{\max} сернокислотного раствора ПАФЭ. Наиболее наглядно это прослеживается на примере образцов, синтезированных с варьированием температуры. Оптимальной температурой синтеза является 110°C, повышение ее до 150°C приводит к снижению значений λ_{\max} и ϵ_{\max} .

Приведенные выше результаты позволяют предположить, что влияние концентрации мономеров, катализатора и температуры синтеза на термостабильность образующегося полимера проявляется опосредованно через их влияние на молекулярную массу ПАФЭ. Действительно, для всех образцов ПАФЭ, синтезированных в различных условиях (температура, концентрация мономеров и катализатора), энергия активации термодеструкции с повышением характеристической вязкости полимера возрастает (рис. 5). Из общей зависимости выпадают значения E_a образцов ПАФЭ, полученных в условиях, когда возможно образование дефектных фрагментов (антрахино-

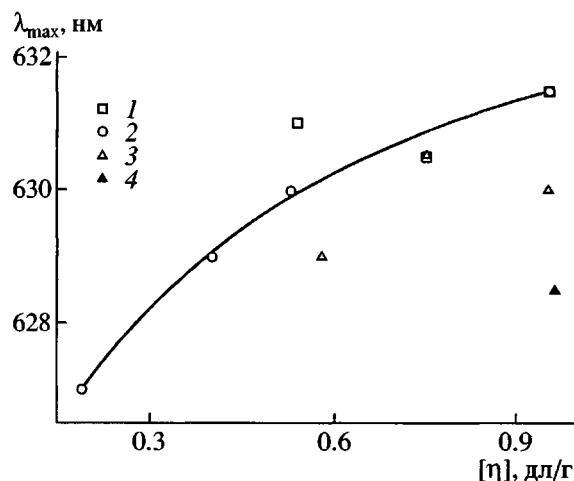


Рис. 4. Зависимость длины волны главного максимума поглощения сернокислотных растворов ПАФЭ от характеристической вязкости образцов, полученных при различной концентрации мономеров (1), катализатора (2), температуры (3); 4 – образец получен при 150°C.

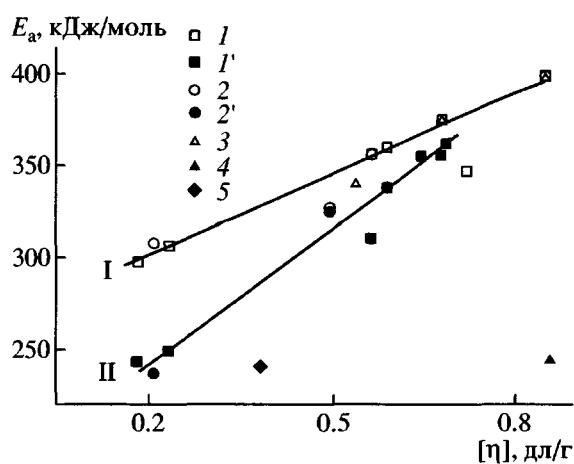


Рис. 5. Зависимость общей энергии активации термодеструкции (I) и энергии активации образования CO_2 (II) от характеристической вязкости образцов ПАФЭ, синтезированных при различной концентрации мономеров (1, 1'), катализатора (2, 2'), температуры (3); 4, 5 – образцы получены при 150°C и концентрации катализатора 10 мол. % соответственно.

новые и флуореноевые концевые группы) (точка 5) и разветвленных макромолекул (точка 4).

Увеличение E_a с ростом $[\eta]$ может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, уменьшением относительного содержания концевых групп при повышении ММ и уменьшении степени разветвленности полимера. Во-вторых, увеличением вязкости среды (уменьшением подвижности макро-

молекул) с ростом ММ полимера, что приводит к уменьшению коэффициента диффузии продуктов деструкции и к увеличению E_a . С другой стороны, такой ход зависимости E_a брутто-процесса термодеструкции от $[\eta]$ может быть связан также и с изменением соотношения вкладов реакций образования газообразных и низкомолекулярных конденсированных продуктов деструкции при повышении молекулярной массы ПАФЭ (рис. 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Павлова С.-С.А., Дубровина Л.В., Салазкин С.Н., Кобак Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2361.
- Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
- Крайкин В.А., Беленькая С.К., Валямова Ф.Г., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1655.
- Ковардаков В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1983. 46 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.10.83, № 5606.
- Lin M.S., Pearce E.M. // J. Polym. Sci. A. 1979. V. 23. № 285. P. 3355.
- Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 264.
- Крайкин В.А., Егоров А.Е., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1574.
- Factor A. // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. № 1. P. 363.
- Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1399.
- Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 1. С. 66.
- Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 5. С. 635.

Effect of Synthesis Conditions on the Properties of Poly(arylenephthalide ether)

Z. N. Musina*, V. A. Kraikin*, N. G. Gileva*, L. T. Il'yasova*,
A. A. Fatykhov*, S. I. Kuznetsov*, 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 effect of synthesis conditions on the properties of poly(arylenephthalide ether) based on 4,4'-bis(3-chloro-3-phthalidyl)terphenyl and 1,4-diphenoxylbenzene was studied. With increasing the intrinsic viscosity of poly(arylenephthalide ether), the activation energy of its thermal degradation increased. IR and UV spectroscopy studies demonstrated that a relatively low thermal stability of poly(arylenephthalide ether) samples prepared under severe conditions is related to the presence of defect fragments in polymer chains and to the formation of branched macromolecules.