

УДК 541.64:536.4

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИТЕРФЕНИЛЕНФТАЛИДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2006 г. В. А. Крайкин*, З. Н. Мусина*, Е. Г. Галкин*, С. И. Кузнецов*,
А. Е. Егоров*, С. Н. Салазкин**

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

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

Поступила в редакцию 27.02.2006 г.

Принята в печать 03.07.2006 г.

Методами термического анализа, ИК-, УФ- и масс-спектрометрии исследованы термическая и термоокислительная деструкция политерфениленфталида. На основании спектральных данных и состава продуктов разложения показано, что и для термической, и для термоокислительной деструкции политерфениленфталида характерны внутримолекулярные реакции циклизации. В зависимости от того, как происходит замыкание интермедиатов, образующихся при термическом распаде смежных фталидных групп (“голова к хвосту” или “голова к голове”) возможно образование либо фенилзамещенных антрахинононов, флуоренононов, флуоренов, либо дициклических соединений симметричного и не симметричного строения, содержащих на концах антрахиноновые, флуореноновые и флуореновые группы. При окислении политерфениленфталида также образуются циклические продукты – соединения ксантонового и дибензофуранового рядов.

ВВЕДЕНИЕ

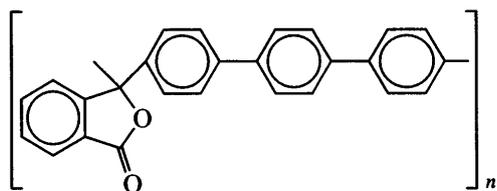
Из фталидсодержащих полимеров различных классов наиболее подробно изучены термические превращения полиарилатов [1–3], поликарбоната [4, 5], полиамидов [6], полиимидов [7, 8], полиарилфталидов [9, 10]. Несмотря на различия в химическом строении основной цепи, для деструкции всех фталидсодержащих полимеров характерны общие закономерности, обусловленные наличием в их структуре фталидных группировок, содержащих лактонный цикл, о чем свидетельствует сопоставление состава продуктов разложения, образующихся при их распаде. Фталидная группа может распадаться с раскрытием лактонного цикла без выделения оксидов углерода (образование антрахинона [4], 2-фенилантрахинона [9]); с отщеплением оксида углерода (образование трифенилкарбинола [2, 3], флуоренона

[4], 3-фенилфлуоренона [9]); с отщеплением диоксида углерода (образование трифенилметана [2, 3], флуорена [4, 6], 2-фенилфлуорена [9]). Деструкция полигетероариленов, содержащих в основной цепи простую эфирную и сложноэфирную связи, протекает преимущественно по гетеросвязям, о чем свидетельствует наличие в составе продуктов разложения этих полимеров оксисоединений: фенолфталеина [4], фенола [4, 6, 9] и 2-оксиантрахинона [4, 9]. В случае полиди-фениленфталида – полиарилфталида, имеющего полностью ароматическую основную цепь [9, 10], состав и строение низкомолекулярных твердых и жидких продуктов разложения определяются термическими превращениями прежде всего фталидной группы.

С целью установления механизма деструкции полиарилфталидов в настоящей работе проведено исследование термических превращений политерфениленфталида (ПТФ) – полиарилфта-

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

лида, имеющего на одно бензольное кольцо больше, чем полидифениленфталид:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер (~2 г) в виде пленки ($d \sim 100$ мкм), нарезанной на узкие полоски, помещали в ампулу и прогревали при 450 и 500°C в течение 9 и 5 ч соответственно¹. Продукты разложения, осевшие в верхней холодной части ампулы, смывали хлороформом, раствор помещали в картридж масс-спектрометра, испаряли растворитель и проводили спектрометрирование.

Точные значения массовых чисел ионов измеряли с помощью масс-спектрометра "Thermo Finnigan MAT 95 XP". Образцы в источник ионов вводили при помощи системы прямого ввода с программируемым изменением температуры: 50°C – изотерма 1 мин, подъем температуры до 280°C со скоростью 22 град/мин – изотерма 8 мин. Разрешающая способность $R = 10000$, сканирование диапазона массовых чисел 50–800, энергия ионизирующих электронов 70, 20 и 13 эВ. Динамика изменения интенсивностей пиков молекулярных и осколочных ионов при понижении ионизирующего напряжения позволила выделить в масс-спектрах молекулярные ионы. Представленные ниже суммарные масс-спектры (весь температурный диапазон) записаны при ионизирующем напряжении 70 эВ. Сечения ионизации различных классов соединений принимали одинаковыми.

¹ Следует отметить, что поскольку объем выделяющегося при деструкции ПТФ диоксида углерода в десятки раз превышал объем ампулы, лишь в первые минуты прогревания образцы контактировали с кислородом воздуха; в дальнейшем пиролиз полимера протекал в инертной среде.

Термический анализ ПТФ выполняли на термоанализаторе "Setaram" в атмосфере гелия при скорости нагревания 5 град/мин. Разделение газообразных продуктов деструкции осуществляли на колонках с порпаком-Q и цеолитом CaA.

ИК-спектры пленок исходных и термообработанных образцов снимали на спектрофотометре "Specord M-80". Полимерную пленку закрепляли в специальном держателе (из алюминиевой фольги) с приводными отверстиями, позволяющими юстировать его точно в одном и том же месте луча спектрофотометра (в держателе проводили и прогревание полимера).

Электронные спектры полимера, нанесенного на кварцевую пластинку, регистрировали на спектрофотометре UV-3100 фирмы "Shimadzu".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПТФ является термостойким, склонным к карбонизации полигетероариленом (коковое число при 900°C равно 78). По данным динамического ТГА (рис. 1), разложение ПТФ начинается при 480°C и протекает в две стадии. На первой происходит распад фталидного цикла, сопровождающийся выделением CO и CO₂ и образованием низкомолекулярных жидких и твердых продуктов разложения. Выше 500°C наблюдается выделение CH₄ и H₂ и карбонизация высокосшитого полимерного остатка. Потери массы за счет отщепления CO₂ составляют ~12%, а на долю остальных продуктов деструкции приходится ~10% (при 900°C).

На основании данных термического анализа были выбраны температуры изотермической деструкции ПТФ, при которых получены продукты пиролиза для масс-спектрометрии: 450°C (до начала распада фталидного цикла) и 500°C (после полного распада фталидного цикла).

На графике зависимости суммарного ионного тока от температуры испарителя для продуктов деструкции, полученных при 450°C (рис. 2а), выделяются четыре участка с интервалами темпера-

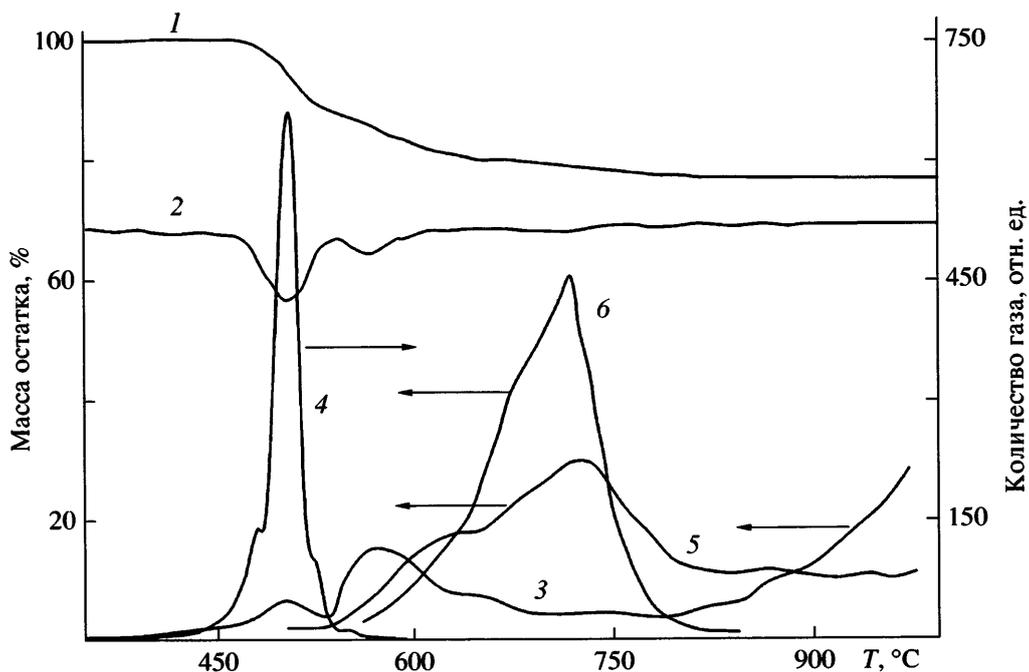


Рис. 1. Термический анализ ПТФ в инертной среде (скорость нагрева 5 град/мин). Кривые ТГА (1), ДТГ (2), выделения CO (3), CO₂ (4), H₂ (5) и CH₄ (6).

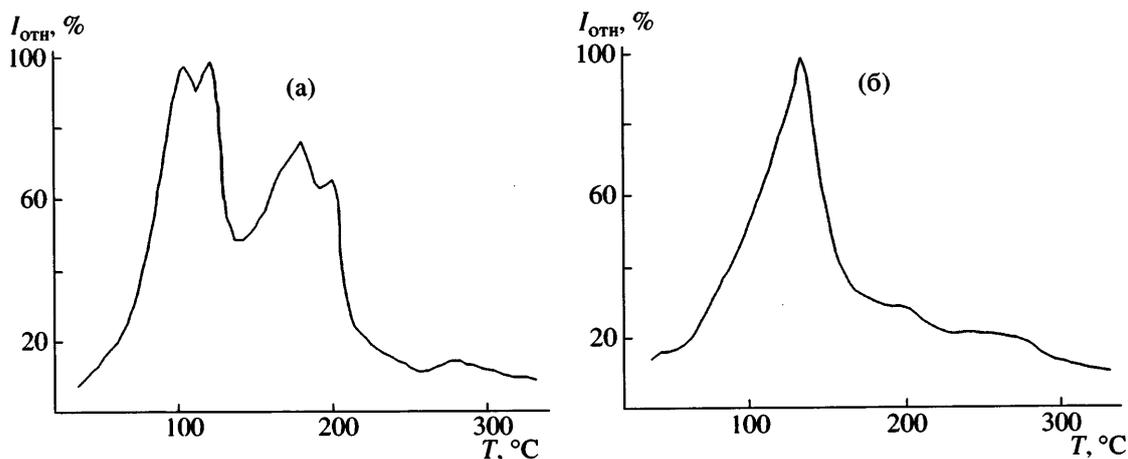
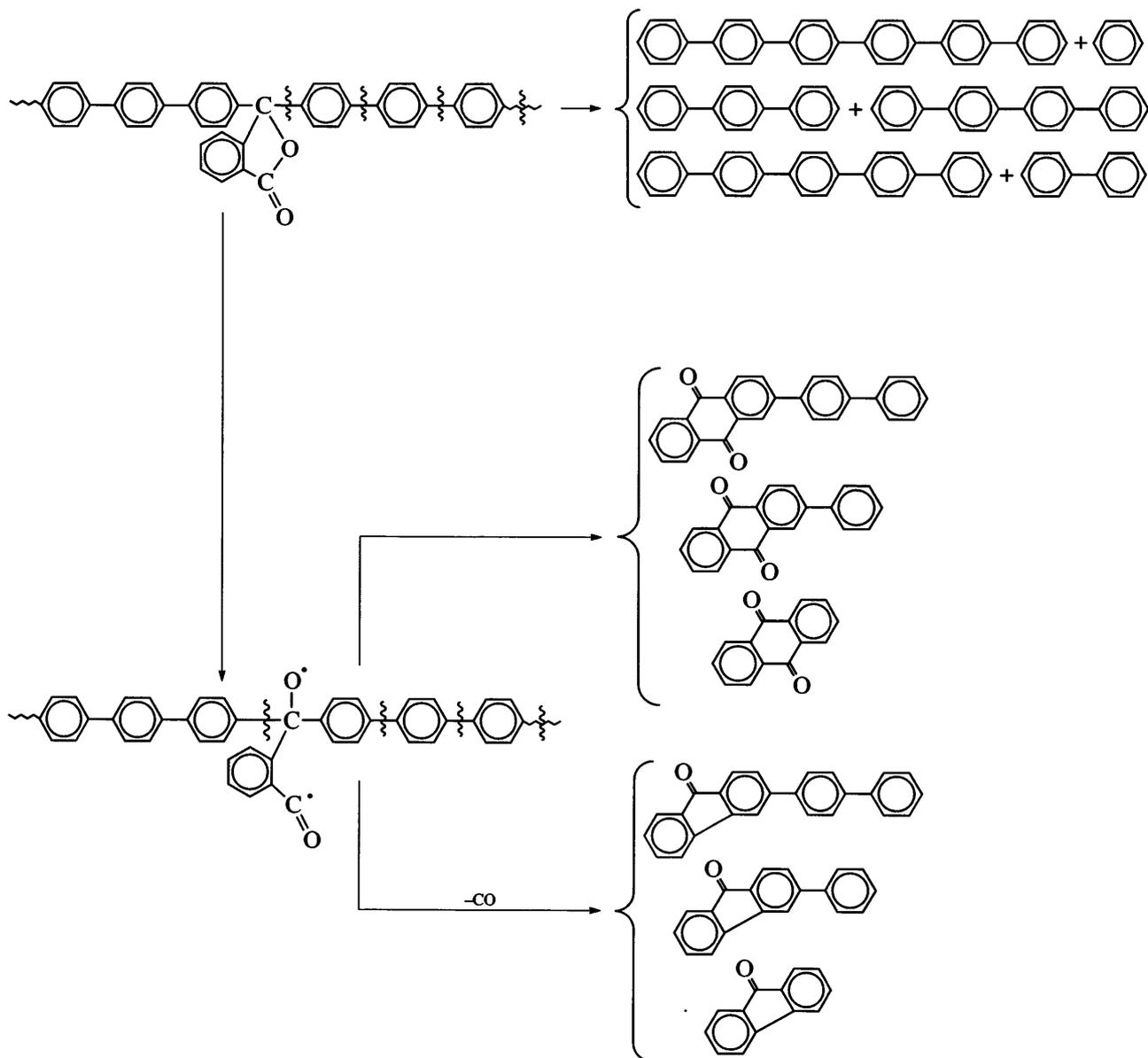


Рис. 2. Зависимость полного ионного тока от температуры нагревателя для продуктов деструкции, полученных при 450 (а) и 500°C (б).

тур 80–120, 170–185, 200–210 и 265–280°C. Измерение точных значений массовых чисел молекулярных ионов показывает, что указанным интервалам (в максимумах графика полного ионного тока) соответствуют четыре соединения брутто-состава: C₁₈H₁₄ ($m/z = 230$) – терфенил, C₂₅H₁₆O ($m/z = 332$) – 3-дифенилфлуоренон,

C₂₅H₁₆O₂ ($m/z = 360$) – 2-дифенилантрахинон и C₅₆H₂₆ ($m/z = 458$) – сексифенил (в начале и конце каждого температурного участка регистрируются минорные компоненты) (таблица, рис. 3а).

Образование этих соединений, а также их более низкомолекулярных гомологов, может быть представлено следующей схемой:



Наряду с терфенилом и другими продуктами термических превращений терфениленового звена (дифенилом, кватерфенилом, квинквифенилом и сексифенилом) обнаружены и их дегидрированные производные (таблица соединения 11–16).

При распаде фталидного цикла, смежного с концевой группой, замыкание интермедиата может происходить навстречу концевой группе (“голова к голове”), и тогда образуются бициклические продукты:

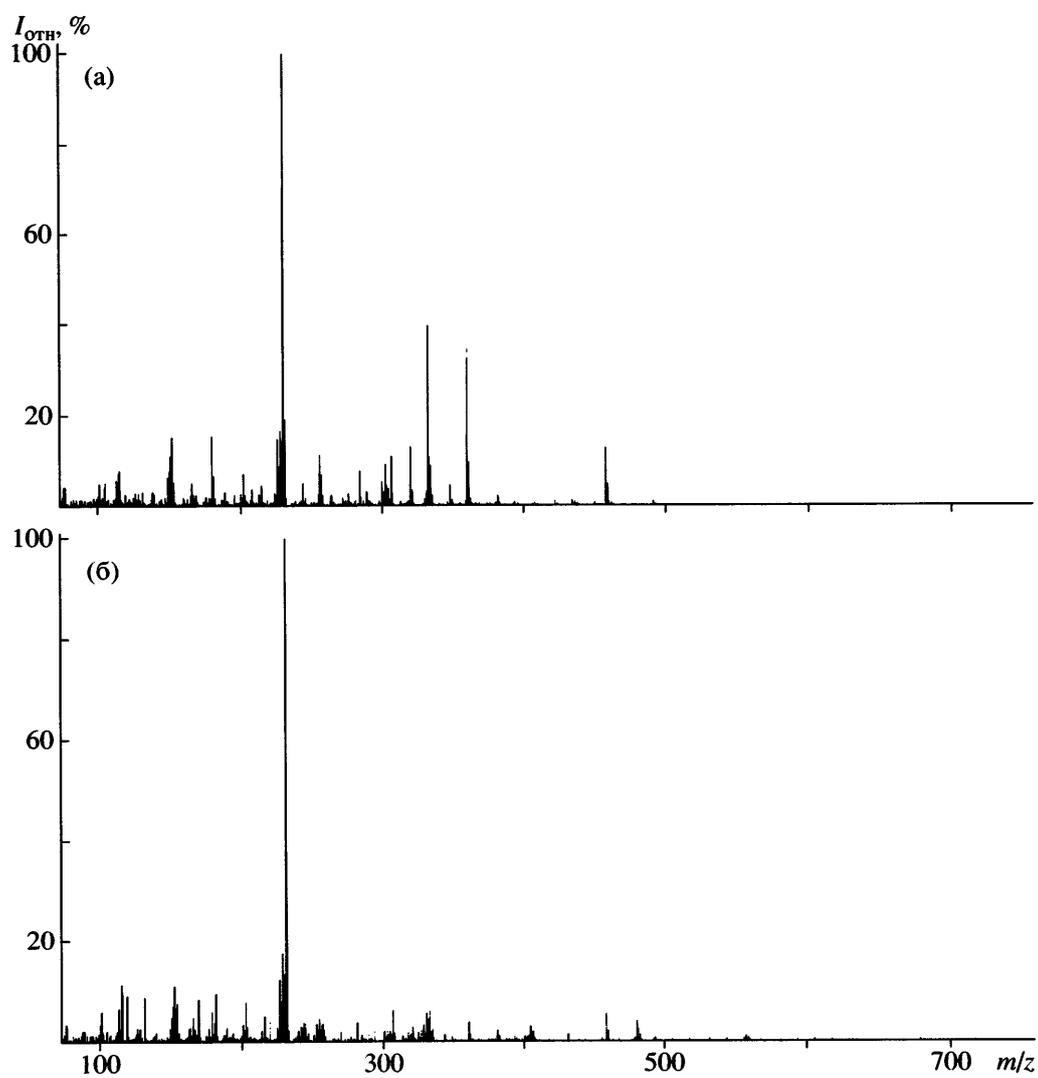
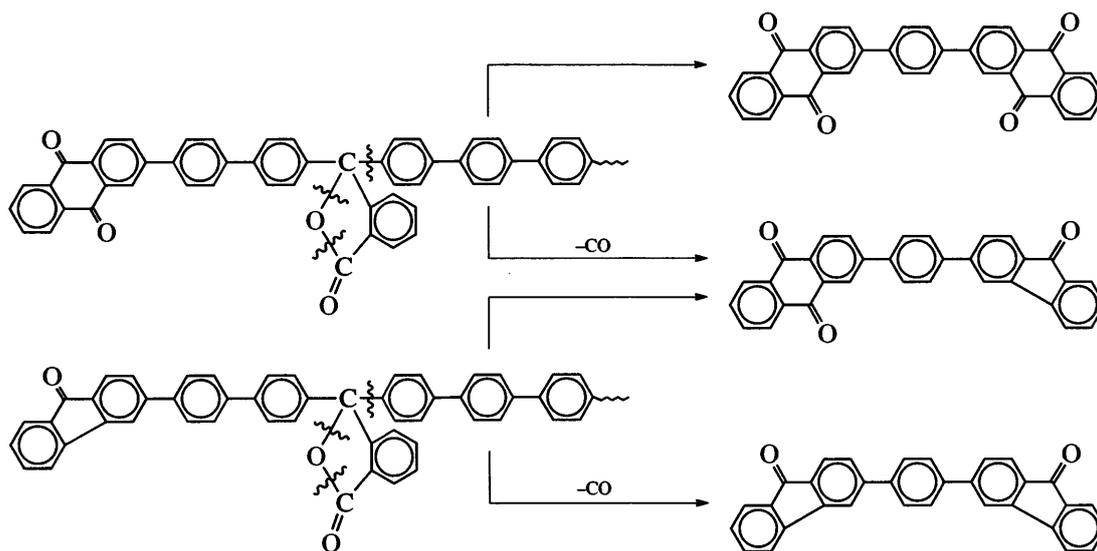


Рис. 3. Групповые масс-спектры продуктов деструкции, полученных при 450 (а) и 500°C (б).

Массы и вероятные структуры ионов в масс-спектрах продуктов деструкции политерфениленфталата

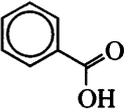
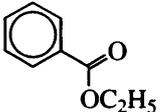
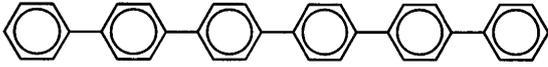
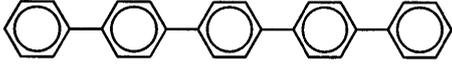
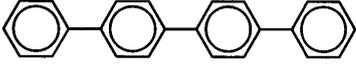
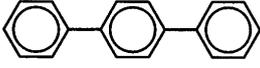
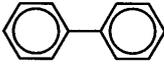
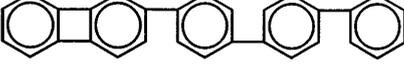
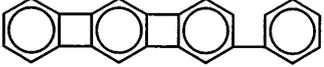
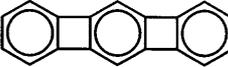
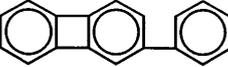
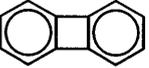
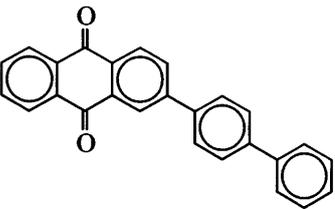
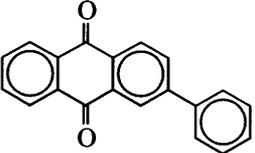
Соединение, №	Масса*	Структура	Брутто-состав	$I_{отн}$ (%) при 450 (500)°C
1	122.037 (122.037)		$C_7H_6O_2$	1.61 (0.61)
2	150.068 (150.068)		$C_9H_{10}O_2$	8.11 (4.8)
5	458.203 (458.203)		$C_{36}H_{26}$	25.6 (5.6)
6	382.172 (382.172)		$C_{30}H_{22}$	2.3 (1.2)
7	306.140 (306.141)		$C_{24}H_{18}$	11.2 (6.3)
8	230.110 (230.110)		$C_{18}H_{14}$	100 (100)
9	154.078 (154.078)		$C_{12}H_{10}$	0.9 (7.7)
10	78.045 (78.047)		C_6H_6	0.6 (0.4)
11	380.155 (380.157)		$C_{30}H_{20}$	0.8 (1.0)
12	300.095 (300.094)		$C_{24}H_{12}$	5.8 (2.0)
13	302.111 (302.110)		$C_{24}H_{14}$	10.0 (2.9)
14	226.077 (226.078)		$C_{18}H_{10}$	15.6 (12.3)
15	228.096 (228.094)		$C_{18}H_{12}$	18.1 (17.6)
16	152.062 (152.062)		$C_{12}H_8$	15.6 (11.2)
17	360.116 (360.115)		$C_{26}H_{16}O_2$	34.6 (3.8)
18	284.084 (284.084)		$C_{20}H_{12}O_2$	7.9 (1.2)

Таблица. Продолжение

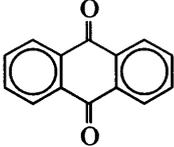
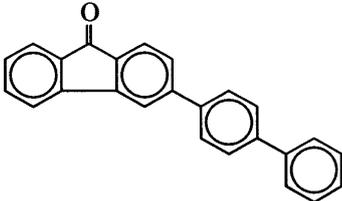
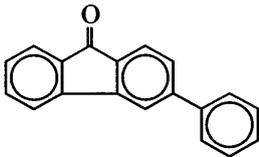
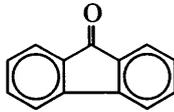
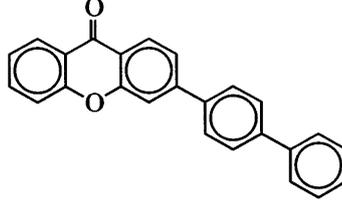
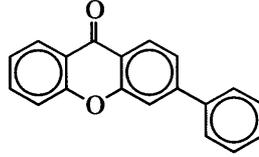
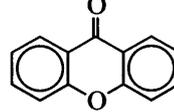
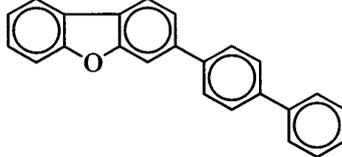
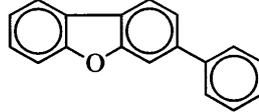
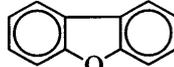
Соединение, №	Масса*	Структура	Брутто-состав	$I_{отн}$ (%) при 450 (500)°C
19	208.053 (208.052)		$C_{14}H_8O_2$	3.1 (0.9)
20	332.120 (332.120)		$C_{25}H_{16}O$	39.8 (5.6)
21	256.090 (256.089)		$C_{19}H_{12}O$	11.4 (3.5)
22	180.056 (180.058)		$C_{13}H_8O$	15.5 (3.8)
23	348.115 (348.114)		$C_{25}H_{16}O_2$	4.8 (0.9)
24	272.085 (272.084)		$C_{19}H_{12}O_2$	1.9 (0.5)
25	196.053 (196.052)		$C_{13}H_8O_2$	2.7 (0.8)
26	320.121 (320.120)		$C_{24}H_{16}O$	13 (2.8)
27	244.088 (244.089)		$C_{18}H_{12}O$	5.3 (5.3)
28	168.057 (168.058)		$C_{12}H_8O$	1.8 (1.4)

Таблица. Продолжение

Соединение, №	Масса*	Структура	Брутто-состав	$I_{отн}$ (%) при 450 (500)°С
29	490.119 (490.121)		$C_{34}H_{18}O_4$	0.2 (0)
30	462.121 (462.125)		$C_{33}H_{18}O_3$	0.8 (0.1)
31	434.126 (434.130)		$C_{32}H_{18}O_2$	1.2 (0.1)
32	450.129 (450.125)		$C_{32}H_{18}O_3$	0.8 (0.2)
33	436.142 (436.146)		$C_{32}H_{20}O_2$	1.1 (0.1)
34	422.125 (432.130)		$C_{31}H_{18}O_2$	1.3 (0.1)

Таблица. Продолжение

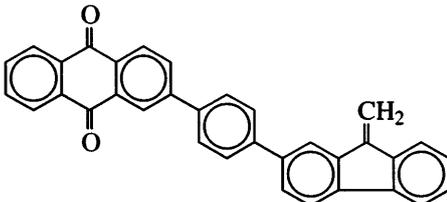
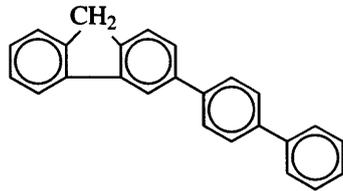
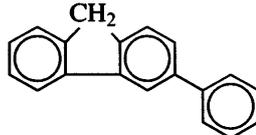
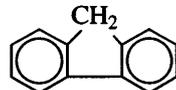
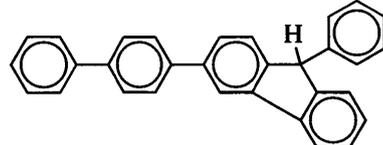
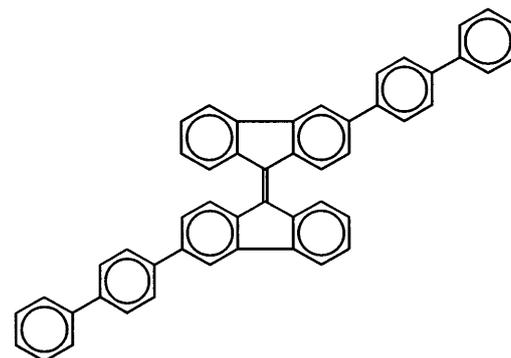
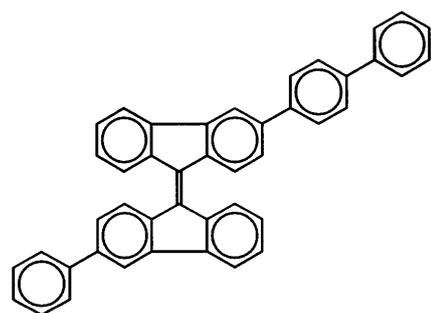
Соединение, №	Масса*	Структура	Брутто-состав	$I_{отн}$ (%) при 450 (500)°C
35	460.150 (460.146)		$C_{34}H_{20}O_2$	1.9 (0.4)
36	318.136 (316.140)		$C_{25}H_{18}$	1.3 (1.4)
37	242.108 (242.110)		$C_{19}H_{14}$	1.0 (2.8)
38	166.075 (166.078)		$C_{13}H_{10}$	5.2 (2.5)
39	394.171 (394.172)		$C_{31}H_{22}$	0.8 (0.6)
40	632.245 (632.250)		$C_{50}H_{32}$	0 (0.1)
41	556.216 (556.219)		$C_{44}H_{28}$	0 (1.2)

Таблица. Продолжение

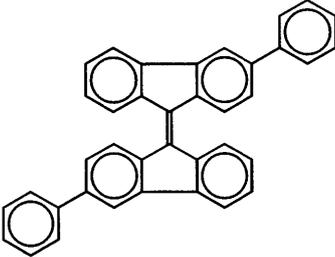
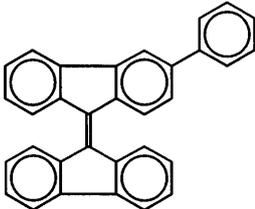
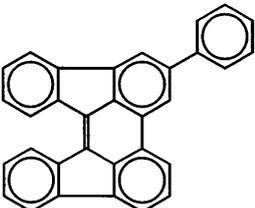
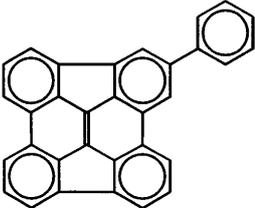
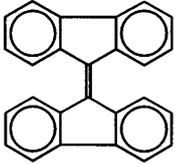
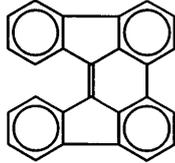
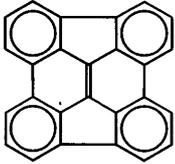
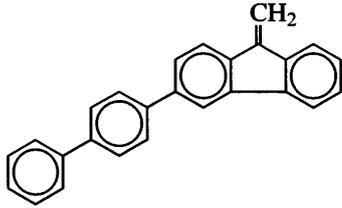
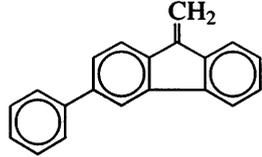
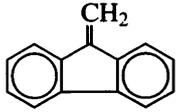
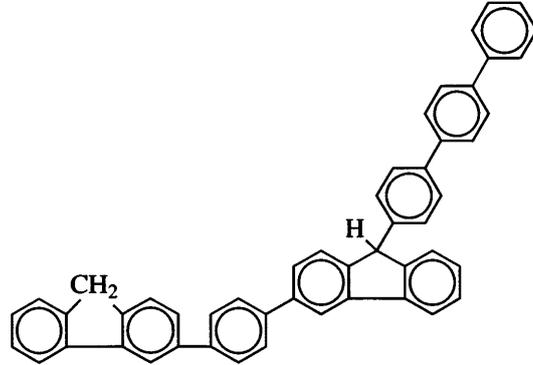
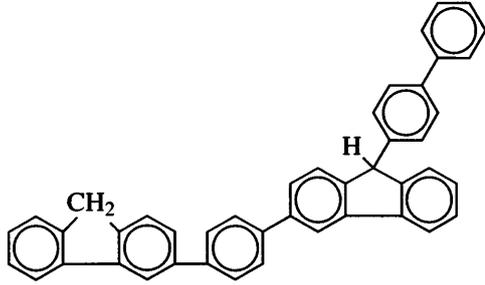
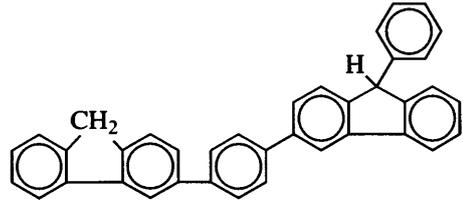
Соединение, №	Масса*	Структура	Брутто-состав	$I_{\text{отн}}$ (%) при 450 (500)°C
42	480.187 (480.188)		$\text{C}_{38}\text{H}_{24}$	0.3 (4.1)
43	404.156 (404.157)		$\text{C}_{32}\text{H}_{20}$	0.1 (3.1)
44	402.139 (402.141)		$\text{C}_{32}\text{H}_{18}$	0.1 (1.1)
45	400.124 (400.125)		$\text{C}_{32}\text{H}_{16}$	0.1 (1.0)
46	328.121 (328.125)		$\text{C}_{26}\text{H}_{16}$	0.3 (3.3)
47	326.113 (326.110)		$\text{C}_{26}\text{H}_{14}$	0.4 (3.1)
48	324.095 (324.093)		$\text{C}_{26}\text{H}_{12}$	0.2 (1.9)

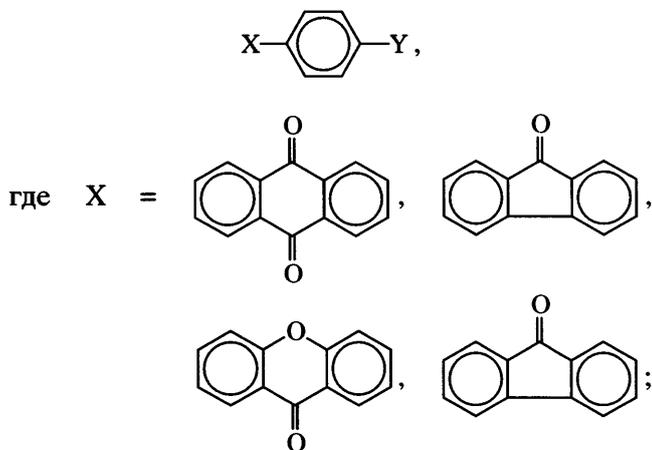
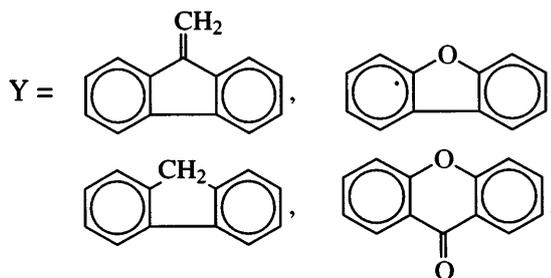
Таблица. Окончание

Соединение, №	Масса*	Структура	Брутто-состав	$I_{отн}$ (%) при 450 (500)°C
49	330.139 (330.141)		$C_{26}H_{18}$	1.6 (5.6)
50	254.108 (254.110)		$C_{20}H_{14}$	0.7 (4.6)
51	178.076 (178.078)		$C_{12}H_8O$	2.0 (5.9)
52**	634.262 (634.266)		$C_{50}H_{34}$	0 (0.3)
53**	558.232 (558.235)		$C_{44}H_{30}$	0 (0.8)
54	482.205 (482.203)		$C_{38}H_{26}$	0 (1.4)

* В скобках приведены вычисленные значения.

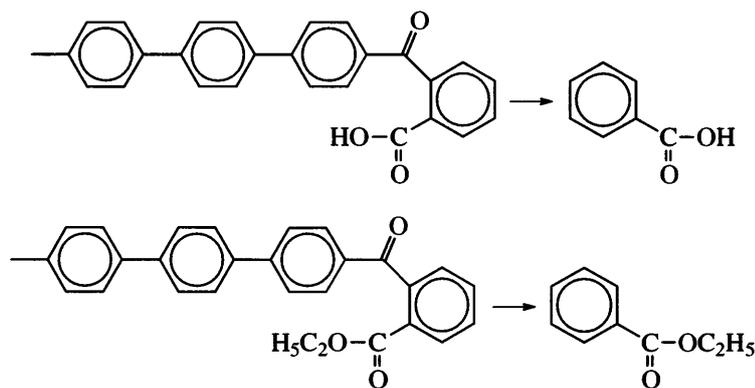
** Из всех возможных изомерных структур приведены наиболее вероятные.

Кроме представленных на схеме 2-[4-(диоксо-9,10-дегидроантраценил)фенил]антра-9,10-хинона, 2-[4-(оксо-9Н-флуорен-3-ил)фенил]антра-9,10-хинона и 2-[4-(оксо-9Н-флуорен-3-ил)фенил]-9Н-флуорен-9,10-она в масс-спектрах пиролизатов обнаружены пики ионов и других бициклических соединений (не симметричного строения) (таблица, соединения 32–35) общей формулы



Поскольку термический распад ПТФ протекает по закону случая, вероятность образования таких продуктов невелика.

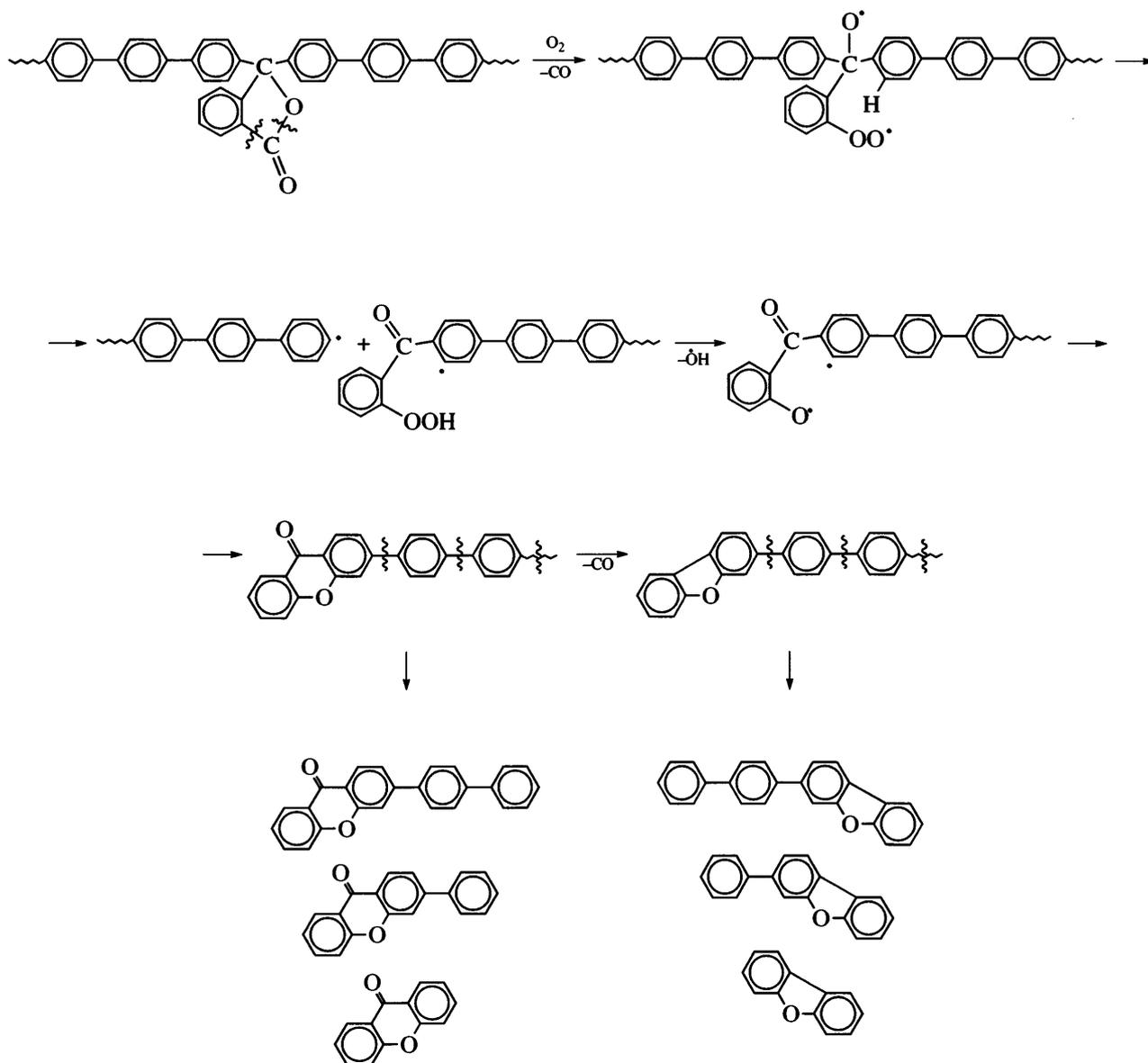
В низкомолекулярной части масс-спектра регистрируются пики ионов бензойной кислоты и ее этилового эфира, что свидетельствует о наличии в исходном полимере кислотных и сложноэфирных концевых групп²:



Соединения ксантонового и дибензофуранового рядов (соединения 23–28) образуются, по всей видимости, при деструкции окисленной части полимерной цепи. Наиболее вероятной

представляется гидроперекисная схема окисления политерфениленфталида

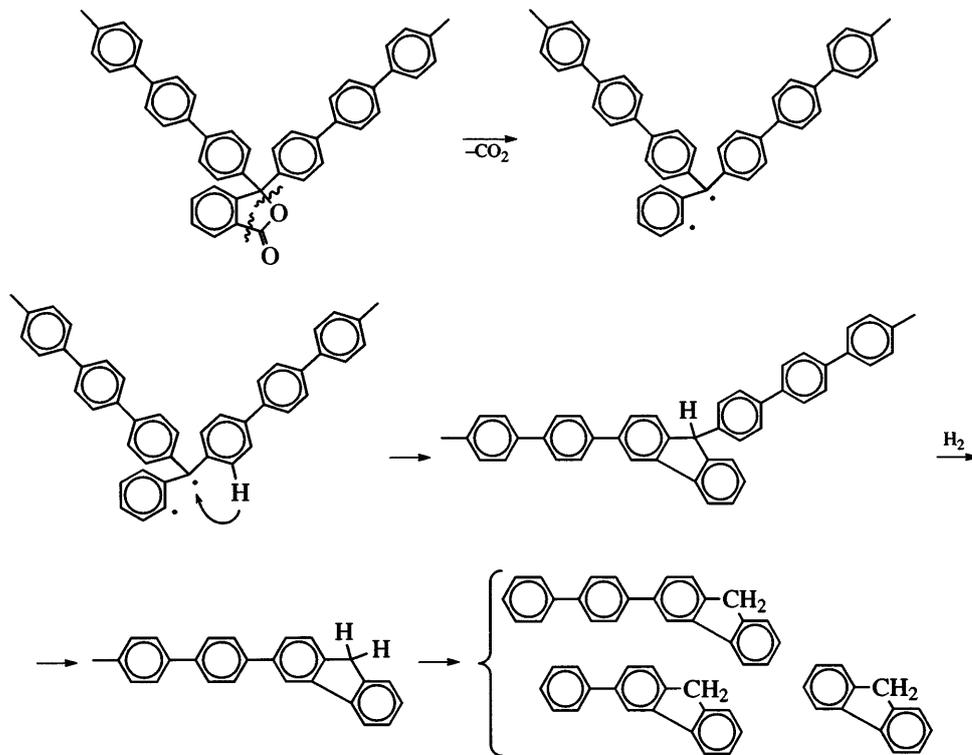
²Образуются при гидролизе и последующей этерификации концевых хлорангидридных групп (на стадии высаживания полимера в этиловый спирт).



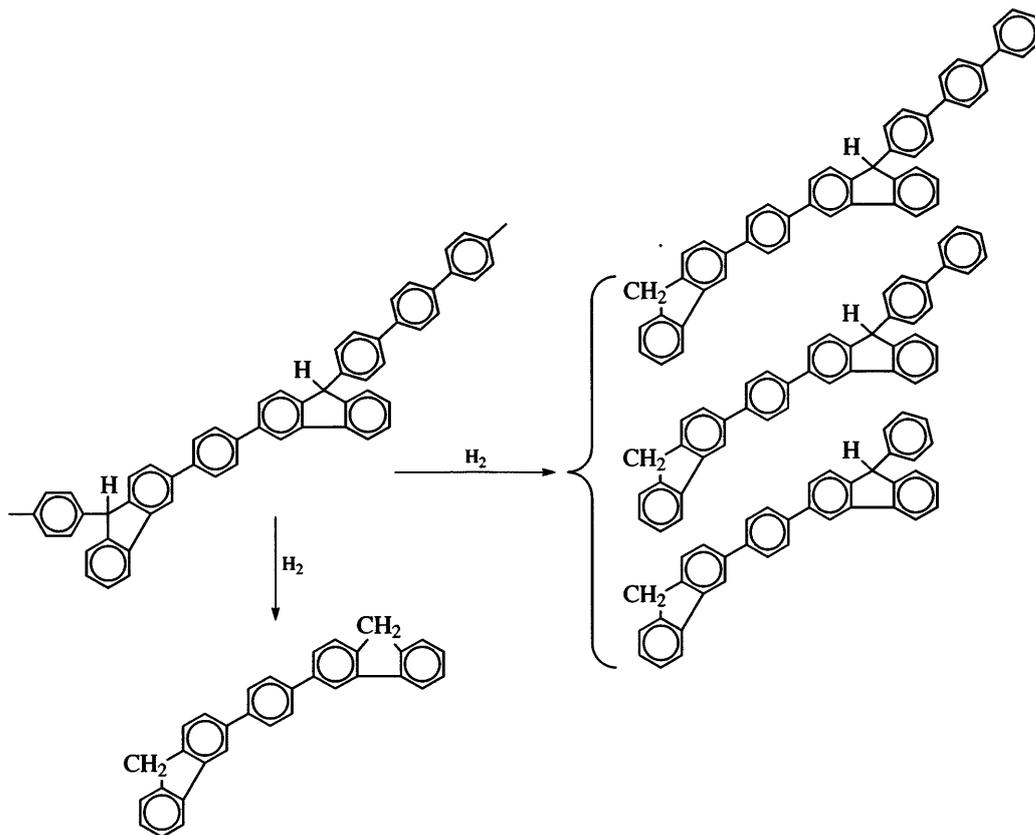
При увеличении температуры пиролиза до 500°C круг основных продуктов разложения ПТФ сужается до терфенила (рис. 2б, 3б), при этом содержание кислородсодержащих соединений уменьшается, а доля ароматических углеводородов, и прежде всего производных флуорена, увеличивается (таблица). Объяснить это можно изменением механизма деструкции ПТФ (лактонный цикл при этих температурах [11] распадается практически с количественным выходом CO_2), разложением карбонилсодержащих группировок и образованием высокосшитого полимерного

остатка, в котором узлы полимерной сетки связаны преимущественно терфениленовыми фрагментами.

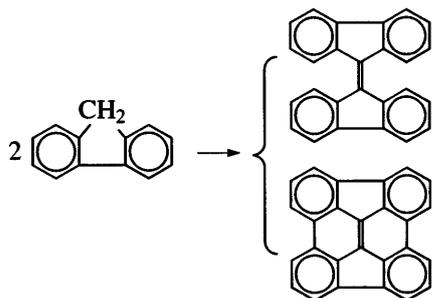
Широкий круг соединений флуорена, обнаруженных в продуктах деструкции ПТФ, позволяет предположить, что радикалы, образующиеся при разложении фталидного цикла, гибнут не только в результате межмолекулярной рекомбинации, но и участвуют в реакциях внутримолекулярной циклизации, давая срединные флуоренильные фрагменты полимерной цепи



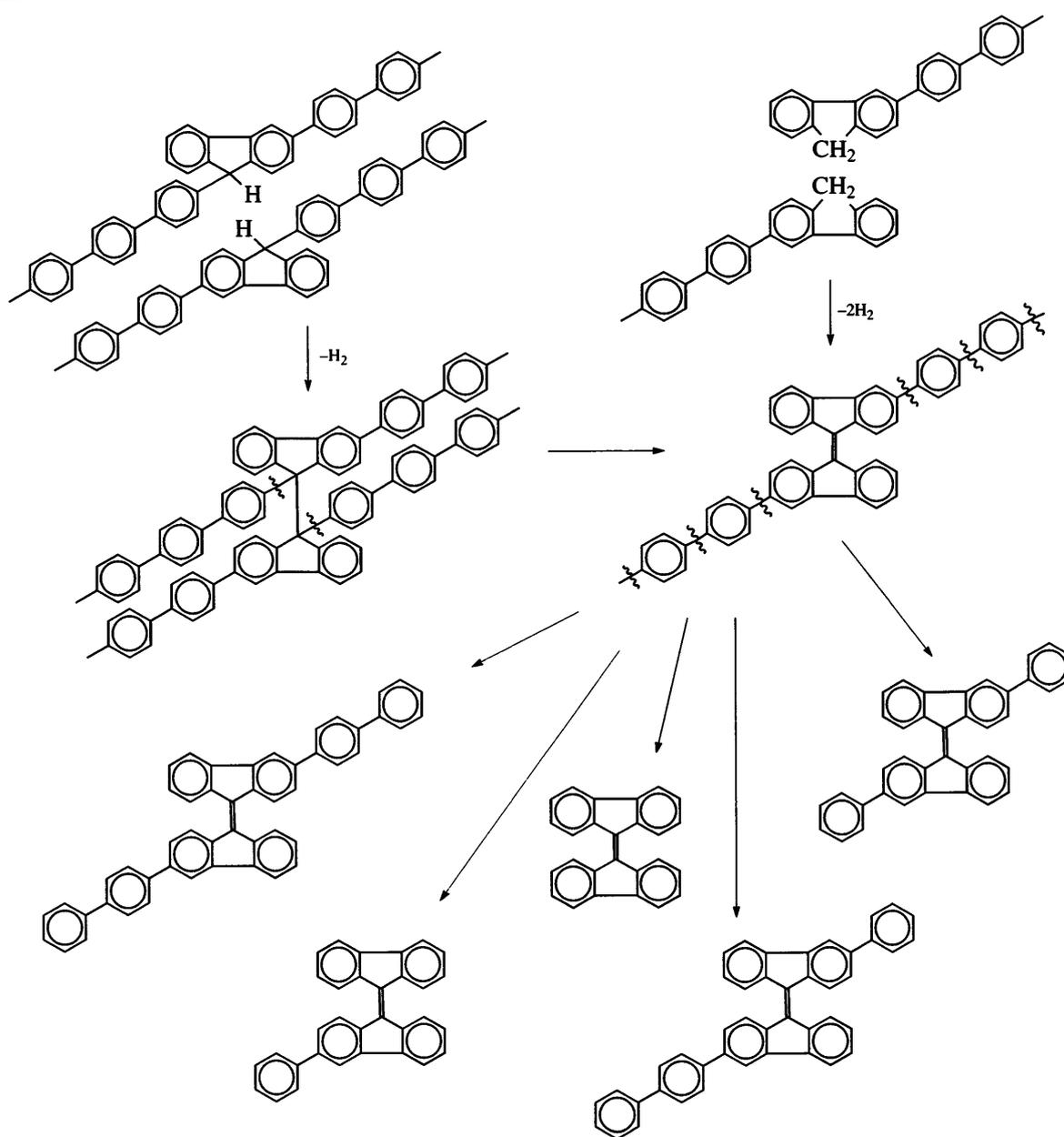
Кроме флуорена и его производных идентифицированы и флуоренилсодержащие продукты димерного состава:



При дегидроконденсации флуорена возможно образование бидифениленэтена и рубицена – ароматических углеводородов, имеющих, соответственно, ярко-красную и рубиновую окраску [12]:



В масс-спектре пиролизата, полученного при 500°C, обнаружены молекулярные ионы, брутто-состав и ММ которых позволяют идентифицировать их как бидифениленэтен и рубицен. По всей видимости, бидифениленэтенные структуры могут формироваться и в узлах полимерной сетки при шивании ПТФ предположительно по следующей схеме:



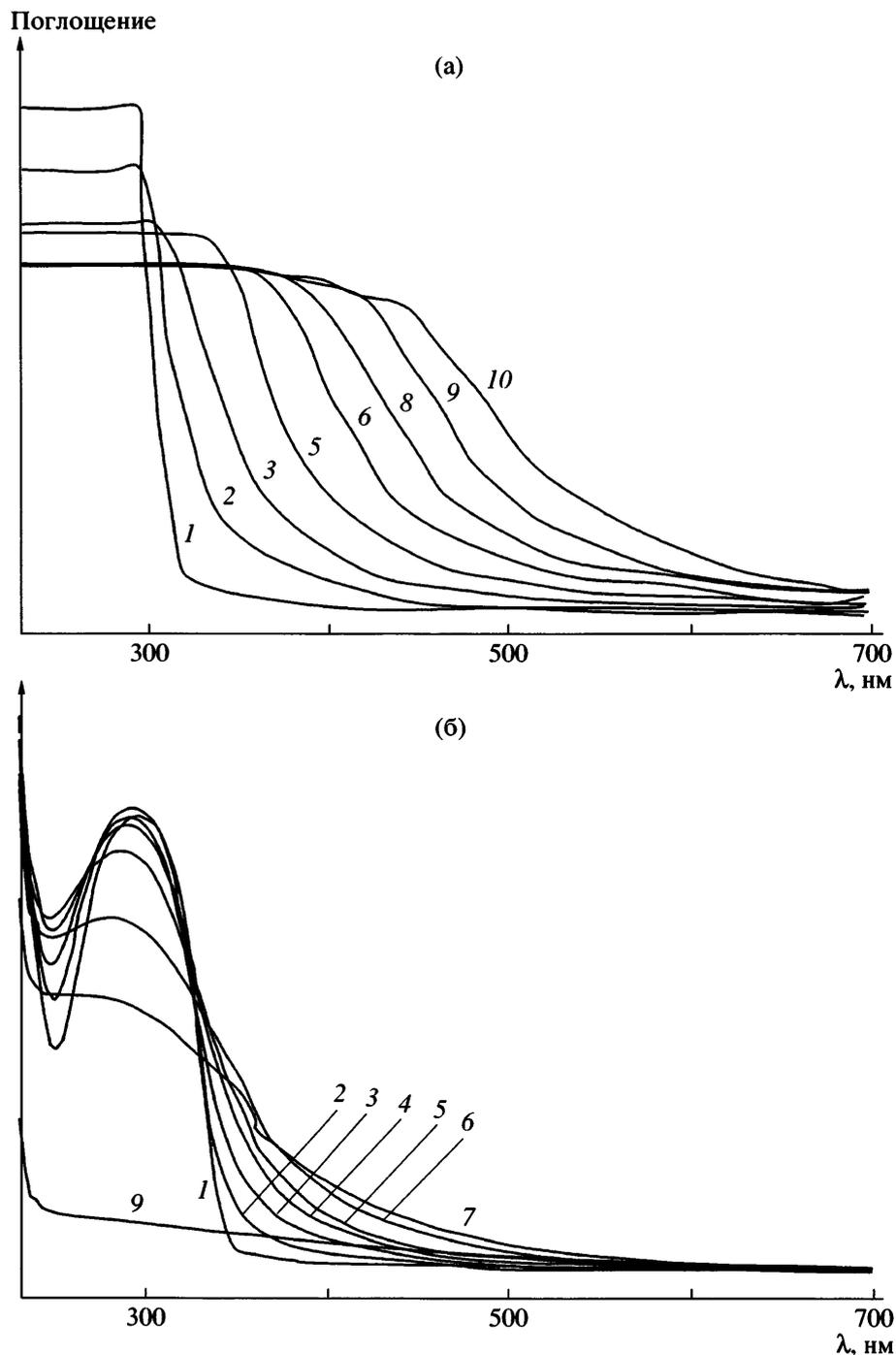


Рис. 4. Электронные спектры поглощения пленок ПТФ прогретых в аргоне и на воздухе (б) при 450°C. Продолжительность прогрева 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 60 (6), 80 (7), 90 (8), 100 (9) и 120 мин (10).

О накоплении таких сопряженных структур свидетельствуют данные УФ-спектроскопии (рис. 4а): при нагревании в атмосфере аргона пленка ПТФ сначала желтеет, затем начинает краснеть и в конечном итоге приобретает интенсивную темно-вишневую окраску (пиролизат, по-

лученный при 500°C, также окрашен в красный цвет).

Образование бидифениленэтиновых фрагментов, содержащих кратные связи $>C=C<$, в присутствии кислорода невозможно и, видимо, поэтому

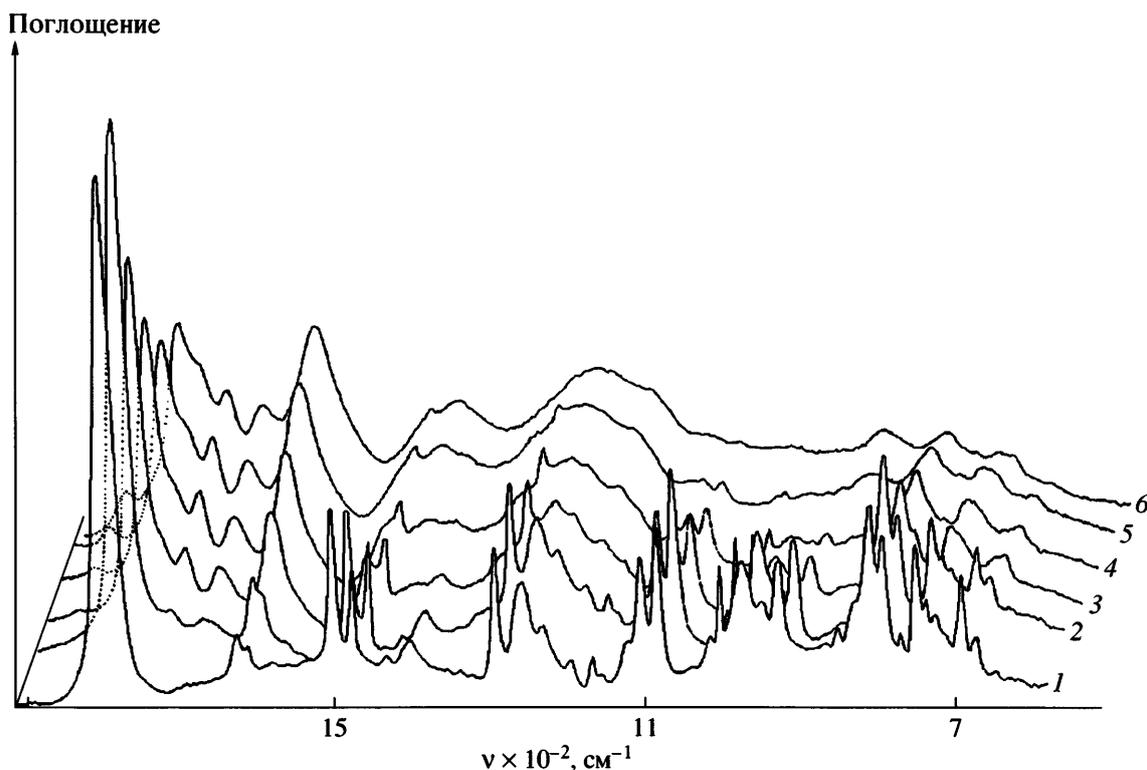


Рис. 5. ИК-спектры пленок ПТФ, прогретых на воздухе при 450°C в течение 0 (1), 10 (2), 25 (3), 35 (4), 45 (5) и 55 мин (6).

на воздухе образцы ПТФ окрашиваются лишь в желтый (при больших временах прогрева – в желто-коричневый) цвет (рис. 4б), за который ответственны антрахиноновые, флуореноновые и ксантоновые концевые группы. Об их накоплении в процессе прогрева ПТФ можно судить по увеличению интенсивности полос поглощения

карбонильных групп соответственно в областях 1690 и 1712 и 1750 cm^{-1} (рис. 5).

Косвенным доказательством наличия бидифениленэтиновых фрагментов в пиролизованном полимере могут служить и их наиболее вероятные продукты распада – соединения дифениленэтинового ряда

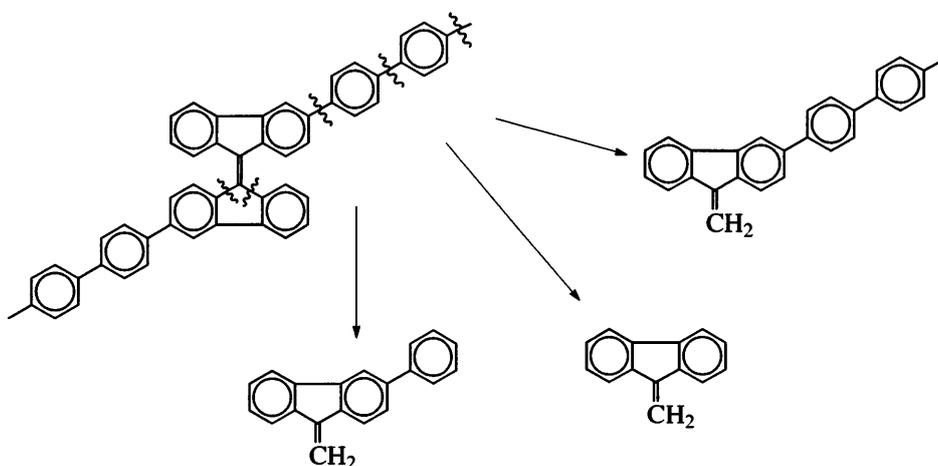
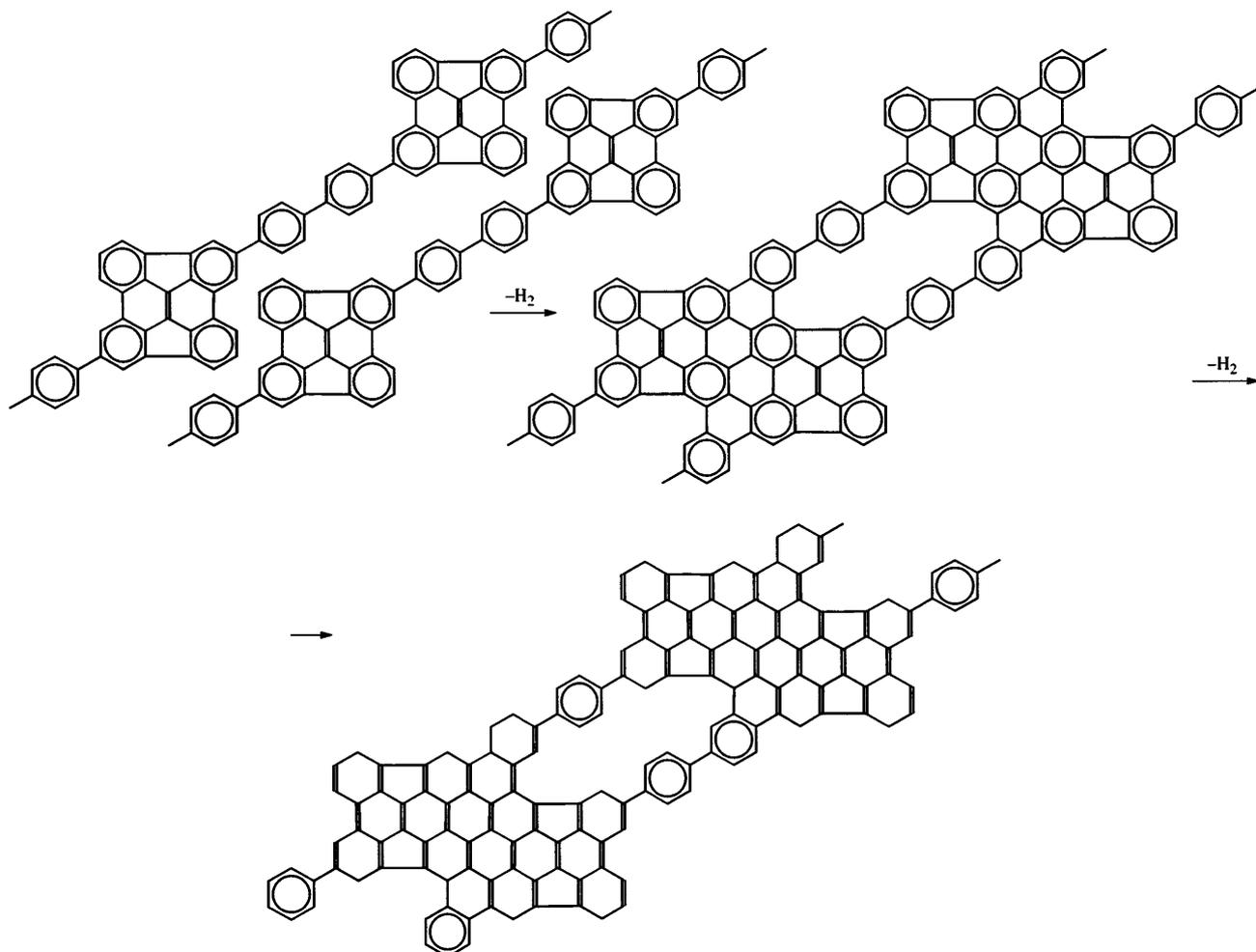


Схема образования бидифениленэтиновых фрагментов не только позволяет объяснить возникновение “красных” хромофорных групп и протяженных блоков сопряжения, но и показывает, как при относительно низких темпера-

турах³ (до 1000°C) может протекать самоорганизация таких систем с выводом в одну плоскость большого числа бензольных колец и формированием графитоподобных слоистых структур.



Термообработанным пленкам ПТФ присущи все свойства, характерные для стеклоглерода: они имеют гладкую поверхность серо-стального цвета с металлическим блеском; при падении на твердую поверхность издают металлический звон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлева И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1965.
2. Журавлева И.В., Родэ В.В., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1965. № 2. С. 269.
3. Родэ В.В., Журавлева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1362.
4. Lin M.S., Bulkin B.J., Pears E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 2773.
5. Lin M.S., Bulkin B.J., Pears E.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 1. P. 27.
6. Грибкова П.Н., Родэ В.В., Выгодский Я.С., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 220.
7. Родэ В.В., Грибкова П.Н., Выгодский Я.С., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2550.

³В отличие от большинства карбонизирующихся органических соединений (низко- и высокомолекулярных) для графитирования которых требуется более высокие температуры.

8. Краснов Е.П., Аксенова В.П., Харьков С.Н., Баранова С.А. // *Высокомолек. соед.* А. 1968. Т. 12. № 4. С. 873.
9. Крайкин В.А., Кавардаков В.А., Панасенко А.А., Маслухов Р.Р., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // *Высокомолек. соед.* А. 1992. Т. 34. № 6. С. 28.
10. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. // *Высокомолек. соед.* А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1399.
11. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. // *Высокомолек. соед.* Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 246.
12. Зонис С.А., Мазуров С.М. Лабораторно-лекционные опыты и демонстрационные материалы по органической химии. М.: Высшая школа, 1961.

Degradation of Poly(terphenylenephthalide) at High Temperatures

V. A. Kraikin^a, Z. N. Musina^a, E. G. Galkin^a, S. I. Kuznetsov^a,
A. E. Egorov^a, and S. N. Salazkin^b

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

^b *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: kraikin@anrb.ru

Abstract—The thermal and thermooxidative degradation of poly(terphenylenephthalide) has been studied by thermal analysis, IR and UV spectroscopy, and mass spectrometry. On the basis of the spectral data and the composition of degradation products, it has been shown that both the thermal and thermooxidative degradations of poly(terphenylenephthalide) are characterized by intramolecular cyclization reactions. Depending on the mode of closure of intermediates generated in the course of thermal decomposition of neighboring phthalide groups (head-to-head or head-to-tail), either phenyl-substituted anthraquinones, fluororenones, and fluorenes or symmetric and nonsymmetric dicyclic compounds containing end anthraquinone, fluororenone, and fluorene groups may be formed. The oxidation of poly(terphenylenephthalide) also gives rise to cyclic products—the compounds of xanthone and dibenzofuran series.