

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

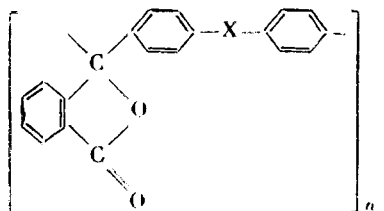
УДК 541.64:536.4

© 1992 г. В. А. Крайкин, В. А. Кавардаков, А. А. Панасенко,
Р. Р. Маслухов, С. Н. Салазкин, С. Р. Рафиков

ПИРОЛИЗ ПОЛИ(АРИЛЕНФТАЛИДОВ)

В широком диапазоне температур (400–650°) исследованы термические превращения поли(арилентфалидов): поли(дифенилентфалида), поли(дифениленоксидфталида) и полиарилата на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталена. Идентифицированы основные низкомолекулярные продукты пиролиза: дифенил, флуорен, 3-фенилфлуорен, 3-фенилфлуоренон, 2-фенилантрахинон (для первого полимера), а также 2-оксиантрахинон и фенол (для второго и третьего полимеров). Показано, что деструкция полимеров протекает как по концевым группам, так и по фталидному циклу (в случае второго и третьего полимеров также и по гетеросвязям основной цепи). На основании полученных данных предложены вероятные схемы распада этих полимеров.

Новые ароматические полимеры — поли(арилентфалиды) обладают комплексом ценных свойств: хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой тепло-, термо- и хемостойкостью [1, 2]. Из синтезированных поли(арилентфалидов) наиболее подробно исследованы следующие:



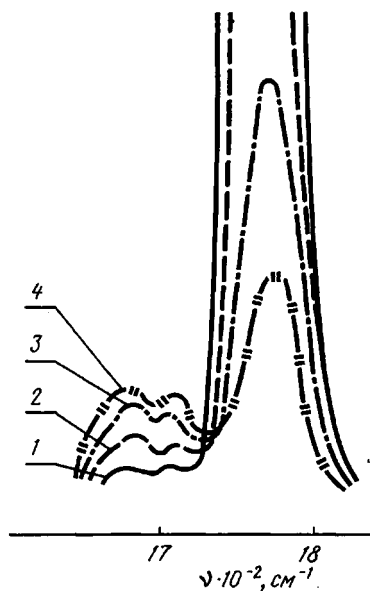
где $X = \text{—} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \text{—}$ (поли(дифенилентфалид). I); O (поли(дифениленоксидфталид).

II); $\begin{matrix} \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ (полиарилат на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталена¹, III).

Ранее было показано, что деструкция этих полимеров сопровождается

¹ Полимер III, относящийся к синтезированным ранее [3] и достаточно хорошо изученным полиарилатам [4], выбран для сравнительной оценки влияния гетеросвязей на термостойкость поли(арилентфалидов).

Рис. 1. ИК-спектры пленок поли(дифениленфталда), прогретых в вакууме при 450° в течение 2 (2), 8 (3) и 11 ч (4). 1 – образец не прогревали



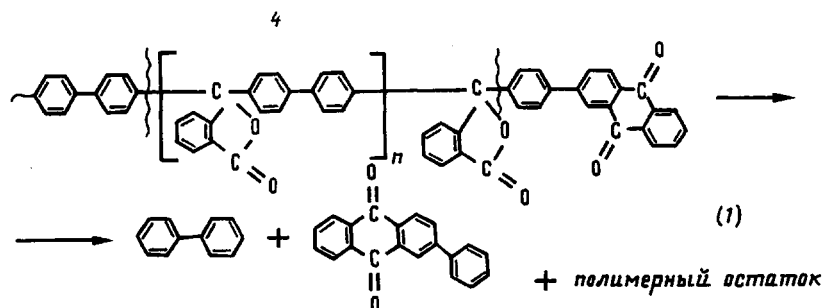
выделением окислов углерода (CO и CO_2) и приводит как к разрыву основной цепи, так и к межмолекулярным сшивкам [5–7].

С целью получения более полного представления о механизме распада поли(арилефталидов) в настоящей работе исследованы низкомолекулярные конденсированные продукты пиролиза полимеров I–III.

Поли(арилефталиды) получали по методикам, описанным в работах [8, 9] ($\bar{M}_w \cdot 10^{-4} = 4,4; 12,5$ и $2,0$ для полимеров I–III соответственно). Для исследования использовали пленки толщиной 80–100 мкм (для пиролиза) и 8–10 мкм (для снятия ИК-спектров), полученные поливом 5%-ных растворов в CHCl_3 на целлофановую пленку. Пиролиз проводили в вакууме при постоянной откачке и вымораживании продуктов деструкции в ловушке с жидким азотом. Температура пиролиза для полимера I 400–650° (ступенчатый подъем температуры), а для полимеров II и III 450°. Продукты пиролиза разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле L-40-100. Элюент – гексан и его смеси с серным эфиром и хлористым метиленом в различных пропорциях. Контроль полноты разделения веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», наблюдая флуоресценцию индивидуальных соединений в УФ-свете. Для определения содержания 2-фенилантрахинона и 3-фенилфлуоренона в продуктах пиролиза полимера I использовали УФ-спектроскопию окрашенных растворов, образующихся при растворении предварительно выделенных (методом ТСХ) анализируемых соединений в концентрированной (94%) H_2SO_4 . Спектры ЯМР ^{13}C (таблица) получали на спектрофотометре «Jeol FX-90Q» (рабочая частота 22,5 МГц, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт TMS) в режимах с полной и частичной развязкой по протонам. При отнесении сигналов в качестве модельных соединений использовали флуорен, флуоренон, антрахинон и 2-фенилантрахинон [10, 11].

Среди изученных полимеров I–III поли(дифениленфталид) характеризуется наиболее высокой термостойкостью, низким выходом (4% при 600°) и широким набором низкомолекулярных конденсированных продуктов пиролиза. Такие особенности термического поведения поли(дифениленфталда) можно объяснить наличием устойчивости основной цепи, содержащей только углерод-углеродные связи с высокими энергиями разрыва.

Основными продуктами пиролиза поли(дифениленфталда) являются дифенил и 2-фенилантрахинон. Наиболее вероятным представляется образование этих соединений путем отщепления соответствующих концевых групп, как имеющих в полимере, так и образующихся в процессе

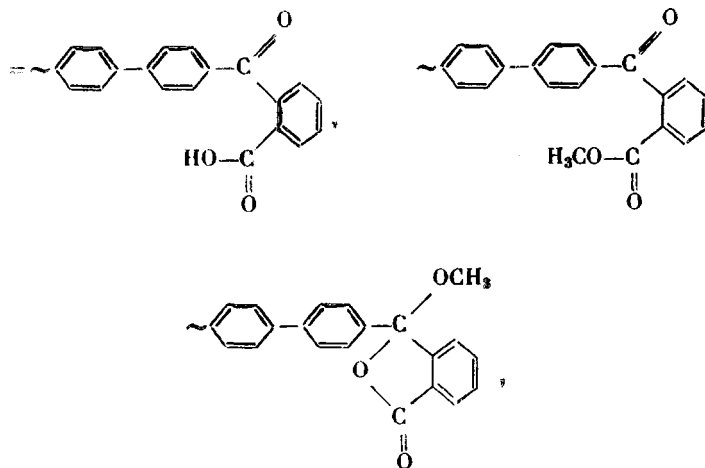


О накоплении концевых антрахионовых групп в процессе прогрева поли(дифениленфталида) свидетельствуют данные ИК-спектроскопии: наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1670–1680 см⁻¹ (рис. 1), которую можно приписать колебаниям группы C=O антрахионовых фрагментов цепи. Поскольку поли(дифениленфталид) наряду с антрахионовой может содержать концевые группы других

ЯМР ¹³C продуктов пиролиза

Структурная формула	Значения δ (м.д.)							
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	119,8 д	126,7 д	126,7 д	125,0 д	125,0 д	126,7 д	126,7 д	119,8 д
	118,5 д	125,1 д	142,2 с	125,0 д	125,9 д	126,7 д	126,8 д	119,9 д
	128,8 д	132,3 д	146,8 с	125,5 д	128,0 д	134,1 д	134,1 д	128,0 д
	120,2 д	128,4 д	147,2 с	124,2 д	124,7 д	134,6 д	129,2 д	119,1 д
	113,2 д	164,1 с	122,2 д	130,6 д	127,6 д	134,6 д	135,1 д	127,6 д

типов [8]:



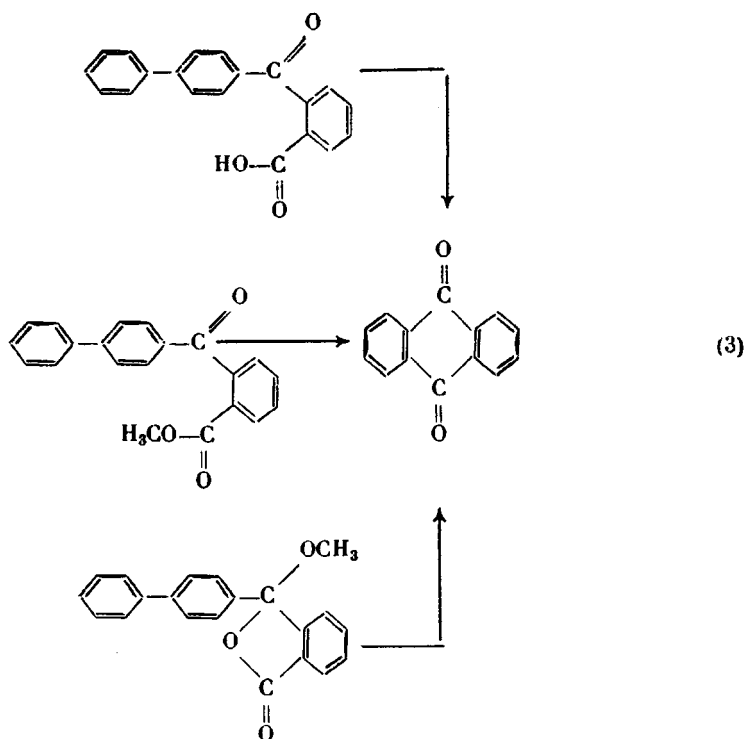
(2)

были изучены термические превращения низкомолекулярных модельных соединений полных структурных аналогов соответствующих концевых групп. Оказалось, что при пиролизе 2-(4-фенилбензоил)бензойная кислота и ее метиловые эфиры (нормальный и циклический) переходят в более

полимеров I—III

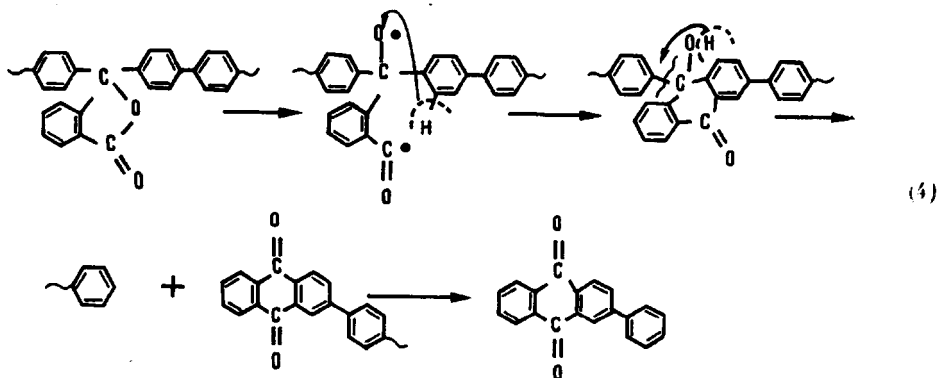
для атомов											
C ₁	C _{1a}	C _{1b}	C _{5a}	C _{5b}	C _{1c}	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
36,9 т	143,2 с	143,2 с	141,7 с	141,7 с							
36,6 т	142,3 с	143,5 с	141,5 с	140,1 с	141,6 с	127,8 д	128,7 д	127,3 д	128,7 д	127,3 д	
183,1 с	132,2 с	133,7 с	133,7 с	134,0 с	183,5 с	141,6 с	127,3 д	129,1 д	127,3 д	129,1 д	127,3 д
193,4 с	134,5 с	134,6 с	144,1 с	145,1 с	140,1 с	127,2 д	128,9 д	127,9 д	128,9 д	127,2 д	
183,8 с	136,7 с	134,6 с	134,6 с	126,8 с	182,4 с						

устойчивую антрахиноновую структуру, т. е. в 2-фенилантрахинон



Аналогичные результаты получены и при пиролизе олигомерных дифенилфталидов с соответствующими концевыми группами. Хорошая корреляция между содержанием концевых групп в полимере и количеством выделяющегося 2-фенилантрахинона обнаружена также при изучении деструкции образцов поли(дифенилфталида) с различной молекулярной массой (рис. 2).

Кроме того, наличие 2-фенилантрахинона в продуктах пиролиза дидифенилфталида — соединения, моделирующего срединные участки полимерной цепи, не исключает возможности его образования и при разрыве основной цепи поли(дифенилфталида):



Однако в этом случае 2-фенилантрахинон образуется в следовых количествах, а основными продуктами пиролиза являются неидентифицированные ароматические углеводороды.

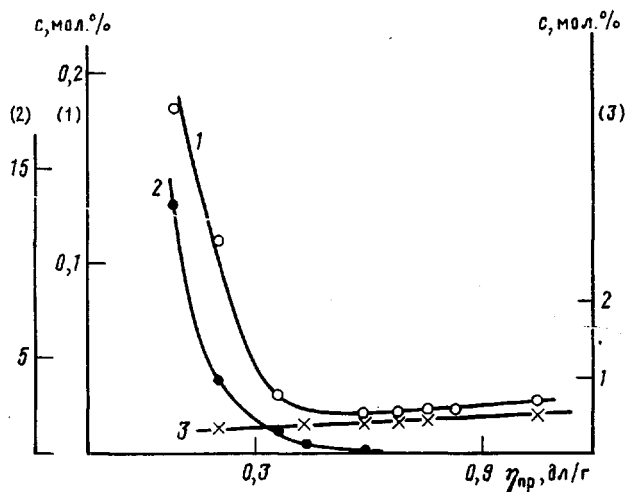
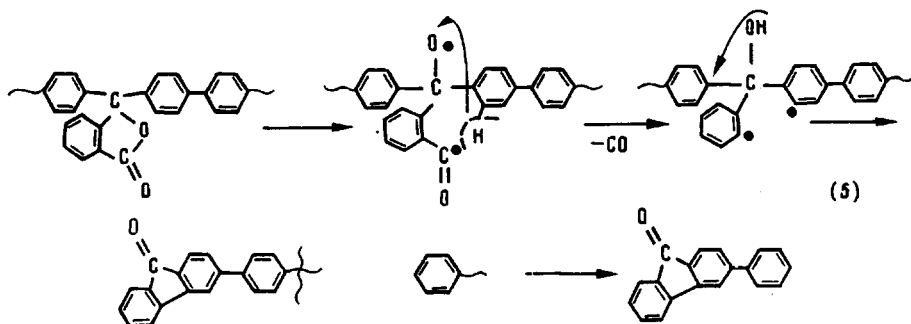


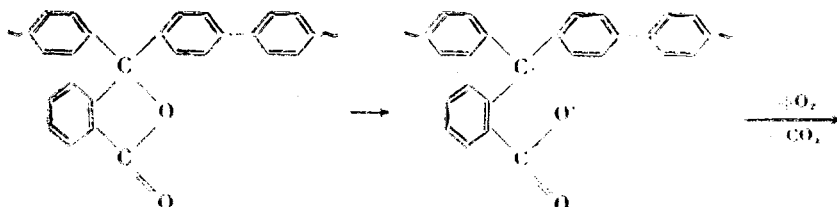
Рис. 2. Деструкция поли(дифениленфталида) с различной $\eta_{пр}$ (вакуум, 500°, 1 ч): 1 - выход 2-фенилантрахиона, 2 - содержание кислотных концевых групп в исходном полимере, 3 - содержание антрахионовых концевых групп в исходном полимере

Таким образом, основным путем образования 2-фенилантрахиона при пиролизе поли(дифениленфталида) являются термические превращения концевых групп.

Полоса поглощения в области 1710 см^{-1} , появляющаяся в ИК-спектре поли(дифениленфталида) при его прогревании в вакууме (рис. 1), очевидно, обусловлена колебаниями группы $\text{C}=\text{O}$ флуореноновых фрагментов цепи, при разложении которых, вероятно, и образуется 3-фенилфлуоренон, обнаруженный нами в продуктах пиролиза этого полимера



3-Фенилфлуоренон образуется и при пиролизе поли(дифениленфталида) на воздухе, причем его выход в этом случае выше, чем в вакууме (рис. 3). Такой факт становится понятным, если предположить, что 3-фенилфлуоренон является одним из продуктов распада гидроперекиси, образующейся при окислении поли(дифениленфталида):



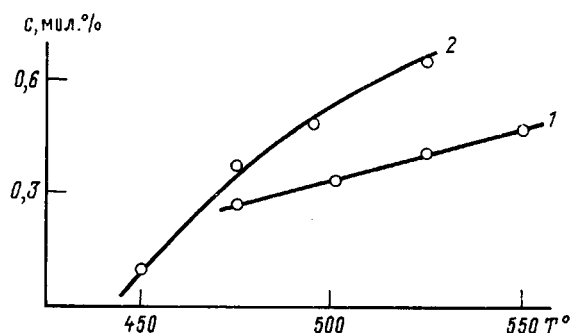
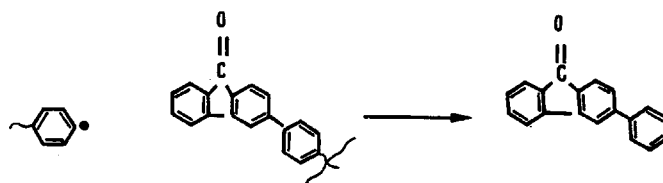
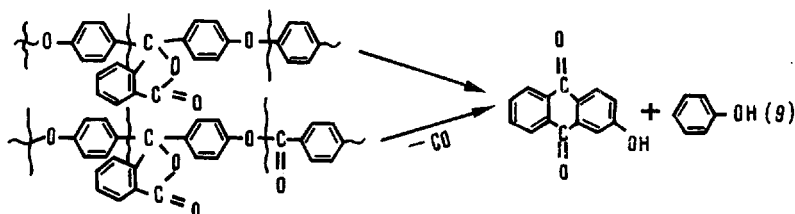


Рис. 3. Образование 3-фенилфлуоренона при деструкции поли(дифениленфталата) в вакууме (1) и на воздухе (2)

фиксированных в полимерной матрице. Вероятность межмолекулярной рекомбинации радикалов, образующихся при их распаде, по мере уменьшения подвижности цепей в процессе структурирования резко снижается, однако при этом сохраняется возможность внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию флуореновых фрагментов цепи, при разложении которых образуются флуорен и 3-фенилфлуорен, обнаруженные нами в продуктах пиролиза поли(дифениленфталата):



Наличие гетеросвязей между фенильными ядрами в основной цепи полимеров II и III обуславливает более селективное протекание деструкции: наряду с оксидами углерода [6, 7] в основном образуются 2-оксиптеридин и фенол:



Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что деструкции поли(арилентфталатов) протекает как по концевым группам, так и по фталидному циклу основной цепи (при наличии гетеросвязей — по гетеросвязям). Распад фталидного цикла, вероятно, протекает по трем направлениям: без выделения окислов углерода (образование структур антрахинонового ряда); с выделением CO (образование соединений типа флуоренона) и с выделением CO₂ (образование фрагментов антраценового, фенантренового и флуоренового типов), причем последнее направление является преобладающим. Первые две реакции сопровождаются разрывом полимерной цепи, а третья приводит к образованию сшитых структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
2. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. М., 1980. – Деп. в ВИНТИ, № 4310-80 // РЖХим. 1981. № 1. С. 414.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Салазкин С. Н., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 548.
4. Аскадский А. А. Физикохимия полиарилатов. М., 1968. 213 с.
5. Крайкин В. А., Лактионов В. М., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. // Программа и тез. докл. X Коллоквиума дунайских стран по проблемам естественного и искусственного старения полимеров. М., 1982. С. 46.
6. Крайкин В. А., Лактионов В. М., Золотухин М. Г., Комиссаров В. Д., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. М., 1985. – Деп. в ВИНТИ, № 5021-85 // РЖХим. 1985. № 20. С. 376.
7. Крайкин В. А., Салазкин С. Н., Комиссаров В. Д., Золотухин М. Г., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 264.
8. Ковардаков В. А., Никифорова Г. И., Капина А. П., Панасенко А. А., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. М., 1983. – Деп. в ВИНТИ, № 2773-83 // РЖХим. 1983. № 17. С. 157.
9. Золотухин М. Г., Ковардаков В. А., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
10. Ewing D. F. // Organ. Magnet. Resonance. 1979. V. 12. № 9. P. 499.
11. Memory J. D., Wilson N. K. NMR of Aromatic Compounds. N. Y., 1982. 252 p.

Институт химии
Башкирского научного центра
Уральского отделения
Российской академии наук,
Уфа

Поступила в редакцию
20.05.91

V. A. Kraikin, V. A. Kovardakov, A. A. Panasenko,
R. R. Muslukhov, S. N. Salazkin, **S. R. Rafikov**

PYROLYSIS OF POLY(ARYLENE PHTHALIDES)

Summary

Thermal transformations of poly(arylene phthalides): poly(diphenylene phthalide), poly(diphenylenoxide phthalide) and polyarylate on the base of 4',4''-diphenyl phthalide carboxylic acid and phenolphthaleine have been studied in the wide temperature range (400-650°). The main low-molecular pyrolysis products have been identified: diphenyl, fluorene, 3-phenylfluorene, 3-phenylfluorenone, 2-phenylanthraquinone (for the first polymer) and also 2-oxyanthraquinone and phenol (for the second and third ones). Degradation of all polymers is shown to proceed both via end groups and phthalide cycles (for the second and third ones also via heterobonds of the backbone). On the base of obtained data the probable schemes of polymers degradation are proposed.