

УДК 541.64. 536.4

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-50-54

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНДИФТАЛИДОВ

© Б.М. Абдуллин, Т.А. Янгиров, И.А. ИONOва, В.А. Крайкин

Развитие науки и технологии стимулирует работы по получению материалов на основе полимеров, которые сохраняют физико-химические характеристики в широких температурных диапазонах, то есть проявляют термическую, тепловую и химическую устойчивость. В этой связи важное научное и практическое значение имеют работы, направленные на создание новых полимеров, сочетающие в себе высокую тепло- и термостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред, доступность мономеров, простоту синтеза и способность к переработке в изделия по простой технологии. В данной работе проведено сопоставительное изучение термических свойств нового класса полимеров с различными заместителями между дифталидными и фталид-дифталидными группами в одном элементарном звене полимера. В широком диапазоне температур методом термогравиметрического анализа (ТГА) исследована деструкция полиарилендифталидов в инертной среде и на воздухе. Показано, что деструкция исследованных полимеров на воздухе начинается при температурах 259–338°C и протекает в две стадии, тогда как в инертной среде исследованные полимеры устойчивы до температур 353–447°C, и деструкция протекает в три стадии. Установлены предполагаемые продукты деструкции, образующиеся на каждой стадии. Изучено влияние структуры заместителей между дифталидными группами на температуру начала разложения и выход коксового остатка. Установлено, что увеличение числа фенильных фрагментов между дифталидными группами приводит к увеличению температуры начала разложения и выхода коксового остатка. Обнаружено влияние пространственной изомерии на термическую устойчивость и выход коксового остатка. Так, температура начала разложения для мезоформ меньше по сравнению с рацемической, в то время как выход коксового остатка для мезополимеров выше. Показано, что для изученных полимеров выход кокса в инертной среде изменяется в диапазоне 40–61%. Наибольший выход кокса наблюдается для образцов, содержащих дифенилоксидные группы в основной цепи, а наименьшие значения обнаружены для образцов в элементарном звене которых присутствует дифенилсульфидные группы.

Ключевые слова: деструкция, термогравиметрический анализ, полиарилендифталиды, коксовый остаток.

**Введение.** Полиарилендифталиды [1] (рис. 1) – новый класс фталидсодержащих полимеров, появившийся в результате развития работ по созданию и изучению фталидсодержащих полигетероариленов.

Во всех известных фталидсодержащих полимерах фталидная группировка регулярно чередуется с ароматическими (гетероароматическими) фрагментами основной цепи и связана с ними через свой узловой четвертичный атом углерода  $C(sp^3)-C(sp^2)$  связью. В полиарилендифталидах (ПАДФ) – полигетероариленах нового типа – ароматический фрагмент основной цепи регулярно чередуется не с одной изолиро-

ванной, а с двумя смежными фталидными группами, соединенными между собой  $C(sp^3)-C'(sp^3)$  одинарной связью [2].

Перспектива использования полиарилендифталидов в качестве термостойких полимеров и полимерных прекурсоров для создания искусственных наноалмазов делает необходимым исследование процессов деструкции этих полимеров с целью понимания механизмов деструкции, а так же способов влияния на выход коксового остатка. В связи с чем методом ТГА изучена деструкция ряда полимеров различного строения основной цепи, в широких интервалах температур в инертной среде и на воздухе.

АБДУЛЛИН Булат Мунирович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: Bulat.abdullin@bk.ru

ЯНГИРОВ Тагир Айратович – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: tagiryangirov@gmail.com

ИОНОВА Ирина Андреевна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: ionova@anrb.ru

КРАЙКИН Владимир Александрович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: kraikin@anrb.ru

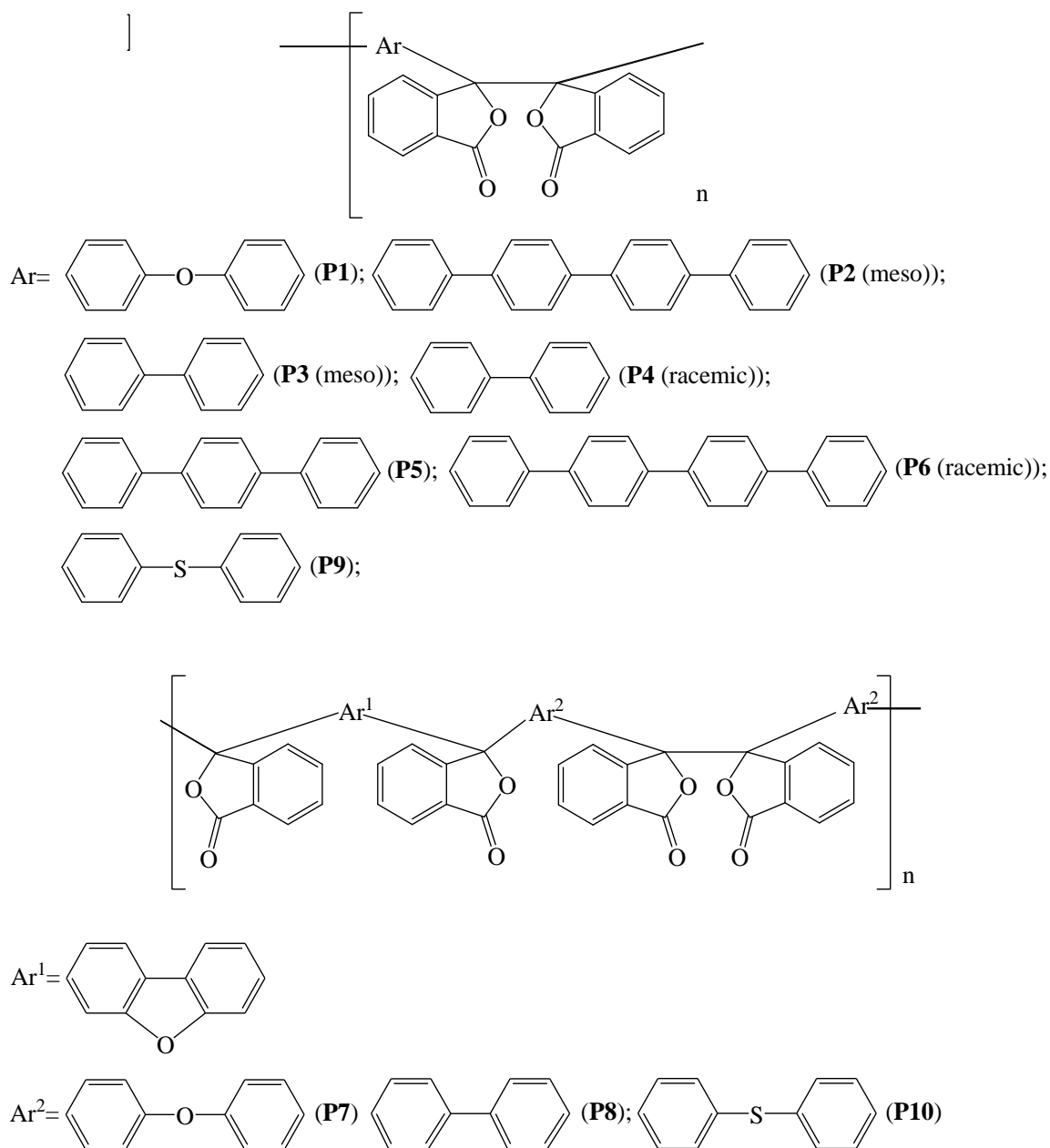


Рис. 1. Структуры исследованных полимеров: Ar – заместители между дифталидными группами в одном элементарном звене полимера; Ar<sup>1</sup> – заместители между фталидными группами в одном элементарном звене полимера; Ar<sup>2</sup> – заместители между фталидными и дифталидными группами в одном элементарном звене полимера

**Экспериментальная часть.** Синтез и выделение полиариленидифталидов проводили по методикам, описанным в работе [3].

Термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе Q-1000 фирмы MOM на воздухе и в лабиринтном тигле (в атмосфере продуктов разложения) при скорости нагревания 5 град/мин.

Для пиролиза использовали навеску полидифенилоксидифталида массой 10 мг в капсуле из предварительно отожженной при 550°C

алюминиевой фольги, которую помещали в стеклянную ампулу. Ампулу вакуумировали до 10<sup>-3</sup> мм.рт.ст., перепаявали и прогревали в воздушном термостате (верхняя часть ампулы находилась на воздухе вне термостата).

**Результаты и их обсуждение.** По данным ТГА в инертной среде деструкция всех исследованных полимеров протекает однотипно: на кривых ТГА можно выделить три основные стадии (рис. 2, а).

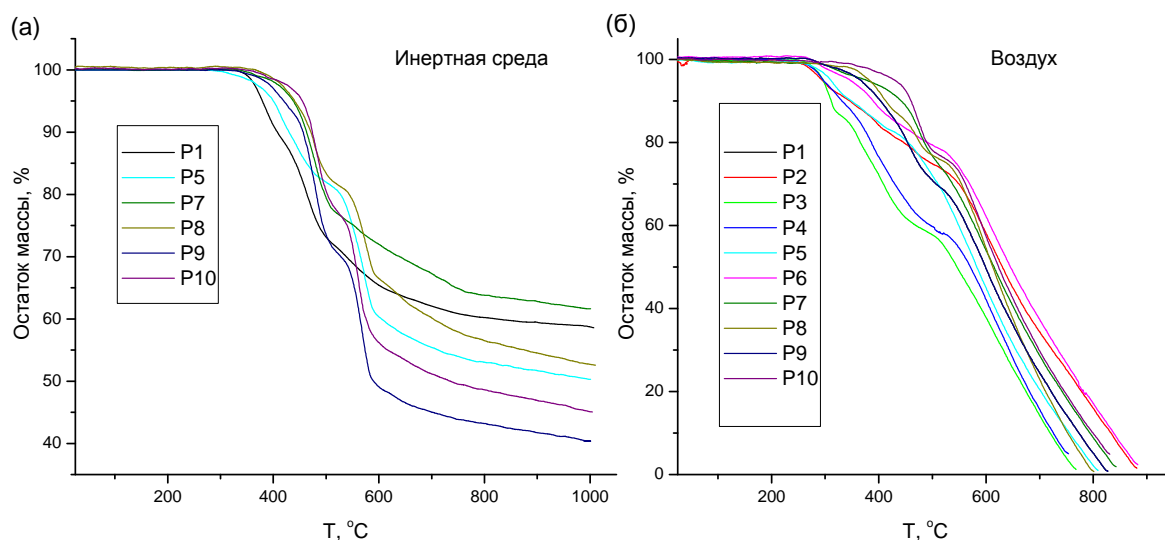


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа в инертной среде и на воздухе

Т а б л и ц а

*Термические характеристики полиариленидфталидов*

Полимер	Температура начала разложения, °С		Температура полного выгорания на воздухе, °С	КЧ <sub>1000°С</sub> , % <sup>1</sup>	Потеря массы на первой стадии в инертной среде		
	в инертной среде	на воздухе			расчет		эксперимент
					$\alpha_{2 \times \text{CO}}^2$	$\alpha_{2 \times \text{CO}_2^2}$	
P1	353	272	830	58	12.9	20.4	9.6
P2	364	259	863	58	9.8	15.5	16.6
P3	365	283	768	56	13.5	21.5	14.2
P4	367	268	776	54	13.5	21.5	12.2
P5	370	281	808	52	11.4	17.8	16.3
P6	371	267	893	57	9.8	15.5	15.7
P7	427	291	846	61	11.1	17.4	22
P8	430	287	800	52	11.5	18	17
P9	434	274	885	40	12.5	19.6	27
P10	447	338	858	47	10.7	16.9	20.4

*Примечания:* 1 – остаток массы образца полимера (в процентах) при температуре 1000°С; 2 – количество выделившегося СО или СО<sub>2</sub> (в процентах) в пересчете на две фталидные группы в одном элементарном звене полимера.

В таблице представлены термические характеристики исследованных полиариленидфталидов. Из представленных данных видно, что до температур 353–447°С исследованные полимеры термически устойчивы, а наибольшую термостабильность проявляет полимер **P10**.

Первая стадия разложения, как и для полиариленидфталидов [4], предположительно связана с выделением газообразных продуктов деструкции (2×СО или 2×СО<sub>2</sub>). Так, для полимера **P6** потери массы на первой стадии составляют 15.7%, что соответствует теоретически рассчитанному выделению двух молекул СО<sub>2</sub>.

Из исследованных полимеров с наибольшим выходом газообразных продуктов разложения в инертной среде распадается полимер **P9**, в структуре которого содержатся дифенилсульфидные группы, а наименьшим выходом низкомолекулярных продуктов разложения обладает полимер **P8**, в структуре которого содержатся дифенилоксидные группы.

На второй стадии разложения, аналогично полиариленидфталидам [5], в области температур 403–573°С характерно выделение низкомолекулярных конденсированных продуктов разложения. В масс-спектрах пиролизатов, полученных

при прогреве полидифенилоксиддифталида, были обнаружены соединения 2-фенилантрахинон, 3-фенил-флуорен и рубицен.

Третья стадия, в интервале температур 595–1000°C, вероятно, приводит к карбонизации полимеров и уплотнению коксового остатка.

При попарном сравнении кривых ТГА полиариленидифталидов **P3** и **P4**, **P2** и **P6**, являющиеся, соответственно, мезосоединением и рацематом (рис. 3), было обнаружено, что для мезосоединений  $T_{н. разл}$  меньше по сравнению с рацемической формой. При температуре 1000°C КЧ мезоформы больше, чем у рацемических форм. Вероятно, обнаруженные свойства связаны с пространственной изомерией сравниваемых образцов.

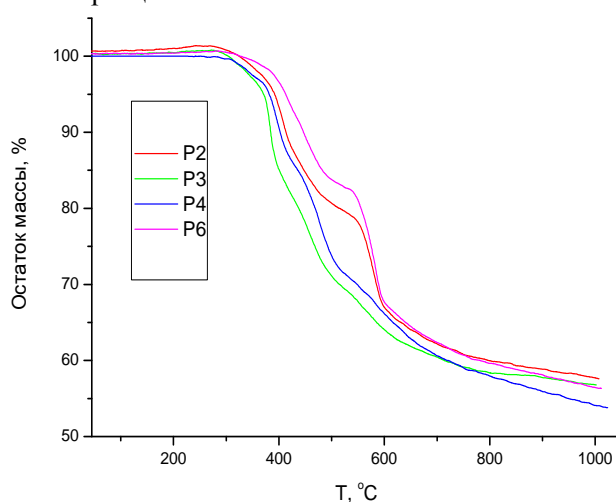


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа в инертной среде

По данным, представленным в табл., видно, что выход кокса при деструкции изученных полиариленидифталидов в инертной среде изменяется в диапазоне 40–61%. Наибольшее значение коксового числа обнаружены у полимеров, содержащих дифенилоксидные группы (**P1**, **P7**) в основной цепи; увеличению КЧ также способствует увеличение фенильных фрагментов в основной цепи. Наличие дифенилсульфидных фрагментов в полимерной цепи (**P5**, **P9**) вызывает уменьшение выхода карбонизованного остатка.

Несмотря на то, что исследованные полимеры в инертной среде устойчивы до температур 353–447°C, на воздухе процессы деструкции начинаются уже при температурах 259–338°C. Из приведенных в табл. данных наибольшую температуру начала разложения имеет полимер **P10**, в структуре которого содержатся дифенилоксидные и бис-дифенилсульфидные

группы. На кривых ТГА (рис. 2, б) можно выделить две основные стадии. Предположительно, механизм деструкции аналогичен механизму разложения полиариленидифталидов [6]. На первой стадии образуются полиядерные ароматические соединения флуоренового и антрахинонового рядов, а также соединения, не содержащие гетероатомов и относящиеся к классу ароматических углеводородов. На второй стадии происходит процесс выгорания сшитого углеродного остатка.

## Литература

1. Крайкин В.А., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Ионова И.А., Абдуллин Б.М., Салазкин С.Н. Синтез, химические и термические трансформации полиариленидифталидов // Тезисы докладов I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции. 2019. С. 38.
2. Крайкин В.А., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Седова Э.А., Гилева Н.Г., Иванова С.П., Халилов Л.М., Ионова И.А. Полиариленидифталиды – новый класс фталид содержащих полиариленов // Стенд. докл. XX менделеевского съезда. Екатеринбург. 2016. С. 235.
3. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A. Polyarylenediphtalides: A new class of phthalide-type polyheteroarylenes // High performance polymers. 2017. P. 1–14.
4. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. Термодеструкция полиариленидифталидов // Высокомолекулярные соединения, 1986. Т. 28, № 4. С. 264–268.
5. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Ковардаков В.А. Термические превращения полидифениленфталидов и его низкомолекулярных моделей // Высокомолекулярные соединения, 2001. Т. 43, № 8. С. 1399–1406.
6. Крайкин В.А. Термические превращения полиариленидифталидов и их производных: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Уфа, 2008. 285 с.

## References

1. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ionova I.A., Abdullin B.M., Salazkin S.N. Synthesis, chemical and thermal transformations of polyarylenediphtalides. Tezisy dokladov I Koeshakovskoy Vserossiyskoy s mezhdunarodnym uchastiem konferentsii. Moscow, 2019, p. 38.
2. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Sedova E.A., Gileva N.G., Ivanova S.P., Khalilov L.M., Ionova I.A. Polyarylenediphtalides: A new class phthalide-type polyarylenes. Stendovyy doklad 20 Mendeleevskogo syezda. Ekaterinburg, 2016, p. 235.

3. Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A. Polyarylenediphtalides: A new class of phthalide-type polyheteroarylenes. *High Performance Polymers*, 2017, pp. 1–14.

4. Kraikin V.A., Salazkin S.N., Komissarov V.D., Zolotukhin M.G., Rafikov S.R. Thermal degradation of polyarylenephthalides. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1986, vol. 28, no. 4, pp. 264–268.

5. Kraikin V.A., Salazkin S.N., Kovardakov V.A. Thermal transformations of polydiphenylphthalide and its low molecular models. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2001, vol. 43, no. 8, pp. 1399–1406.

6. Kraikin V.A. Thermal transformations of polyarylenephthalides and their derivatives. Doctoral Thesis in Chemistry. Ufa, 2008. 285 p.



## DEGRADATION OF POLYARYLENEDIPHTHALIDES

© B.M. Abdullin, T.A. Yangirov, I.A. Ionova, V.A. Kraikin

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The development of science and technology stimulate work on obtaining materials based on polymers that retain physicochemical characteristics in wide temperature ranges, that is, exhibit thermal, thermal and chemical stability. In this regard, work aimed at creating new polymers that combine high heat and heat resistance, resistance to aggressive media, the availability of monomers, ease of synthesis and the ability to process into products using simple technology are of great scientific and practical importance. In this work, a comparative study of the thermal properties of a new class of polymers with different substituents between the diphtalide and phthalide-diphtalide groups in one elementary unit of the polymer is carried out. In a wide temperature range, thermogravimetric analysis (TGA) was used to study the destruction of polyarylene diphtalides in an inert medium and in air. It was shown that the destruction of the studied polymers in air begins at temperatures of 259–338°C and proceeds in two stages, whereas in an inert medium, the studied polymers are stable to temperatures of 353–447°C, and the destruction proceeds in three stages. The alleged degradation products formed at each stage are established. The effect of the structure of substituents between diphtalide groups on the temperature of the onset of decomposition and the yield of coke residue was studied. It was found that an increase in the number of phenyl fragments between the diphtalide groups leads to an increase in the temperature of the onset of decomposition and the yield of coke residue. The effect of spatial isomerism on the thermal stability and yield of coke residue was found. Thus, the temperature of the onset of decomposition for mesoforms is lower compared to racemic, while the yield of coke residue for mesopolymers is higher. It was shown that for the studied polymers, the coke yield in an inert medium varies in the range of 40–61%. The highest coke yield is observed for samples containing diphenyl oxide groups in the main chain, and the lowest values are found for samples in the elementary unit of which diphenyl sulfide groups are present.

Key words: destruction, thermogravimetric analysis, polyarylenediphtalides, coke residue.