

УДК 541.64:536.4

DOI 10.18101/2306-2363-2019-1-9-16

## ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИФЕНИЛЕНХИНАЗОЛИНОВ

© Д. М. Могнонов

доктор химических наук, профессор,  
Байкальский институт природопользования СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет,  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© О. Ж. Аюрова

кандидат технических наук, научный сотрудник,  
Байкальский институт природопользования СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
E-mail: chem88@mail.ru

© В. В. Хахинов

доктор химических наук, профессор,  
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
E-mail: khakhinov@mail.ru

Изучена термическая деструкция хиназолинсодержащих полимеров и 2,4-дифенилбензхиназолина, моделирующего элементарное звено полимера. Установлено, что термическая стабильность исследованных полифениленхиназолинов зависит от степени сопряженности фениленоксидных фрагментов и гетероцикла, поскольку преимущественное замещение фенильным радикалом в положение 2 гетероцикла — копланарно, тогда как замещение фенильным радикалом в положение 4 гетероцикла — ортогонально.

**Ключевые слова:** бензохиназолин; полифениленхиназолины; термостойкость; пиролитическая хроматография; газовая хроматография; сопряжение; деструкция.

### Для цитирования:

Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Хахинов В. В. Термостойкость полифениленхиназолинов // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2019. Вып. 1. С. 9–16.

На практике критерием пригодности полимера для использования его при данной температуре является теплостойкость, однако предельная ее величина определяется термостойкостью. При возрастании теплостойкости полимеров наступает момент, когда начинается химическое или термическое и окислительное разложение полимера. Поэтому отбор полимеров обычно производится с учетом, в первую очередь, их термостойкости.

Полученный обширный экспериментальный материал, касающийся термических характеристик различных классов полимеров, позволил [1-3] выявить ряд факторов, определяющих теплостойкость и термостойкость полимеров:

- устойчивость химической структуры;
- жесткость полимерной цепи;
- межмолекулярное взаимодействие;
- симметричность звеньев макромолекулы;
- кристалличность (физическая структура);
- наличие трехмерных структур.

Наиболее важным фактором, определяющим предельную термостойкость полимеров, является устойчивость фрагментов, составляющих полимерную молекулу, к термическому и окислительному воздействию. С этих позиций полигетероарилены, представляющие собой систему чередующихся карбо- и гетероциклов определило их основное практическое предназначение. Среди большой группы полигетероариленов, таких как полибензимидазолы [4], полиоксадиазолы [5], полибензоксазолы [6], полибензтиазолы [7], полихиансолины [8] и др., несомненный интерес представляют полимеры, содержащие хиназолиновый цикл [9].

Однако, основная часть информации, касающаяся их термостабильности, получена с помощью экспресс-методов. В настоящей работе предпринята попытка более подробного изучения термической деструкции хиназолинсодержащих полимеров.

### Экспериментальная часть

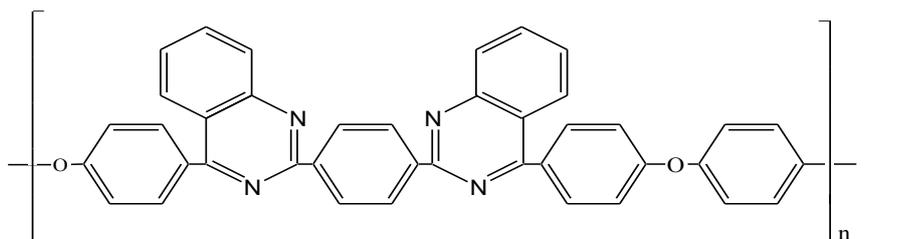
Полифениленхиназолины были получены по известным методикам [10].

Термический анализ полимеров. Предварительно тонкоизмельченный образец полимера (дисперсность 200 МЕШ) сушили при 200-250°C в течение 2-3 ч и остаточном давлении  $10^{-2}$  мм. рт. ст.

Пиролиз полимеров и модельного соединения выполняли в замкнутой пиролизической ячейке в диапазоне температур 300-700°C в вакууме  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  мм. рт. ст. Время выдержки при каждой температуре 1 ч. Продукты пиролиза исследовали методом газовой хроматографии [11].

ИК-спектры снимали на спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых чисел 4000-400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы получали прессованием с КВг.

Динамический термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термическом анализаторе STA 449C (Netzsch) при скорости нагревания 5°/мин, на воздухе и в атмосфере инертного газа (аргон).



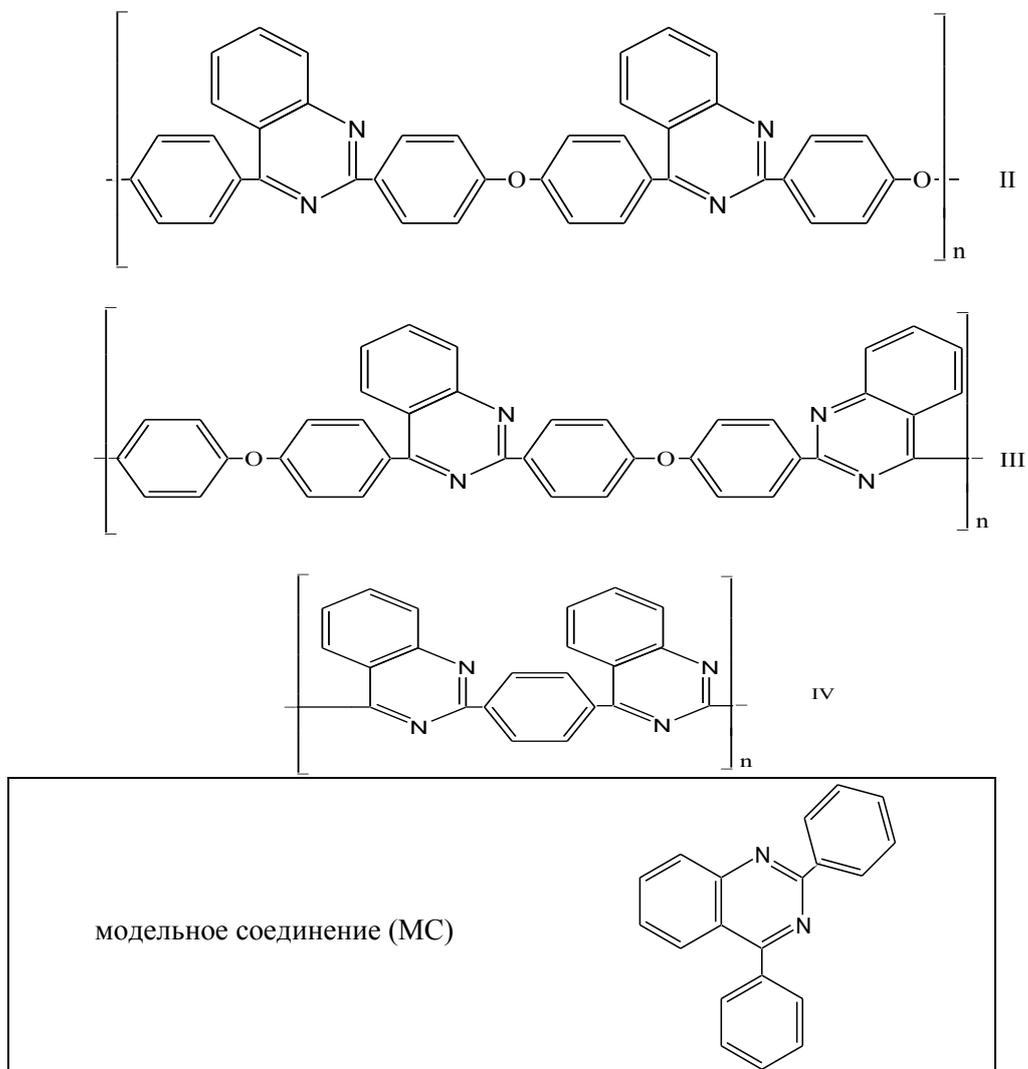


Рис. 1. Исследуемые полимеры

### Результаты и обсуждение

Объектами исследования послужили четыре полимера (I-IV), различающиеся порядком присоединения фениленоксидных фрагментов к хиназолиновому циклу, а также 2,4-дифенилбензхинолин, моделирующий элементарное звено полимера (схема).

Исследуемые полимеры I-IV, в выбранных нами условиях практически не теряют массу при нагревании в вакууме до температур 380-450°C (рис. 2). Выше 450°C наблюдается выделение заметных количеств твердых и жидких низкомолекулярных веществ, основную массу которых составляют вещества олигомерного типа. Одновременно выделяются газообразные продукты разложения, хро-

матографический анализ которых показал наличие  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ . При более высоких температурах наступает глубокое разложение, сопровождающееся выделением твердых, жидких и газообразных продуктов деструкции, а также образование неплавкого и нерастворимого коксообразного остатка.

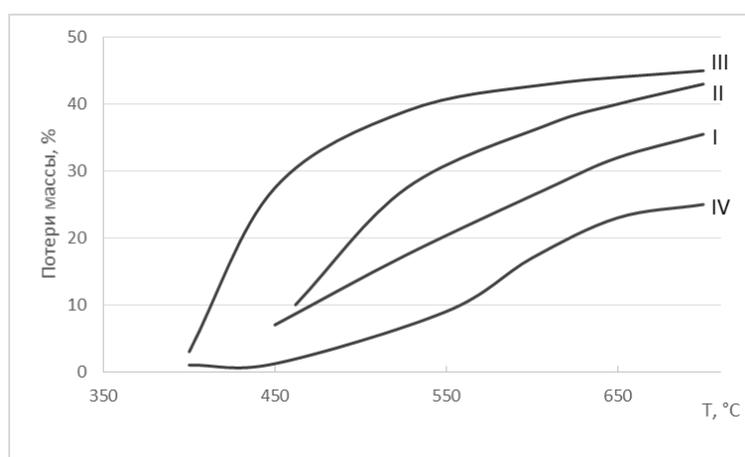


Рис. 2. Потеря массы полимерами I-IV при деструкции в вакууме в течение 1 ч нагревания при каждой температуре

Как видно из данных по газовыделению (рис. 3-5) полимера I-IV в интервале температур  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  можно расположить по мере убывания термостойкости следующим образом:

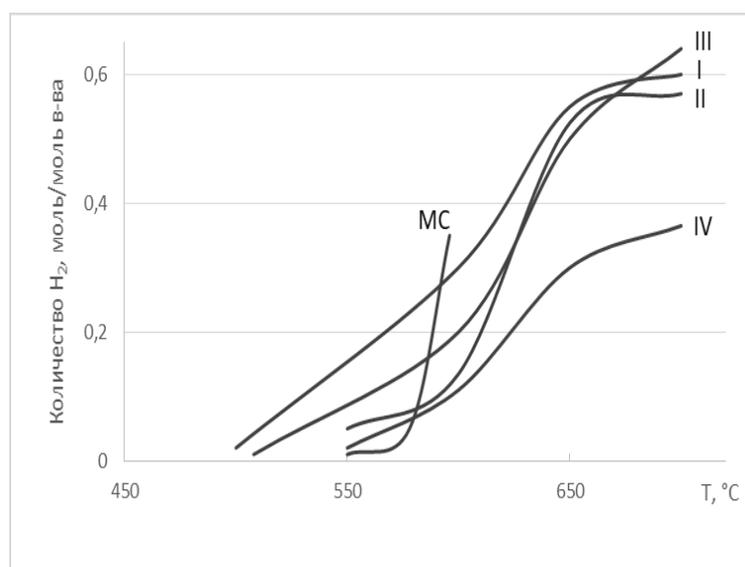
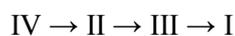


Рис. 3. Количество  $\text{H}_2$ , образующегося при температуре  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  при деструкции полимеров I-IV и модели MC в вакууме

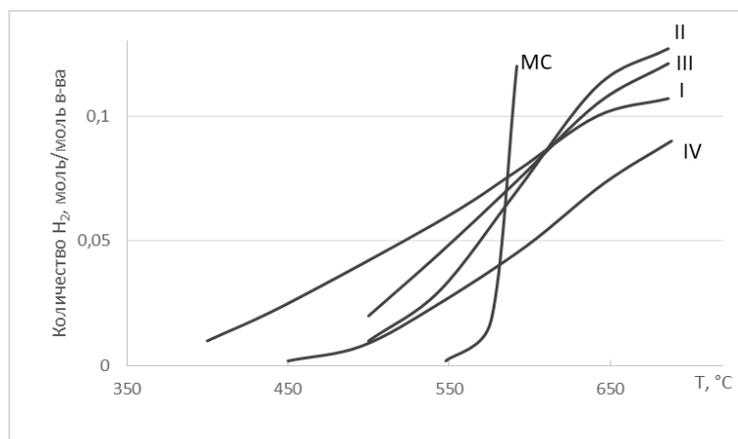


Рис. 4. Количество метана, образующегося при термической деструкции полимеров I-IV и модели MC в течение 1 ч нагревания при каждой температуре

Появление в газообразных продуктах деструкции полимера IV, не содержащего кислорода, до 0,2 моль/основ. моль окиси углерода может быть объяснено наличием концевых анилидных групп. Полученное значение выделившегося CO соответствует полимеру с  $n = 50$ , что отвечает молекулярной массе 20000 kDa и сопоставимо с величиной его характеристической вязкости  $[\eta] = 0,7$  дл/г (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C).

Данные, полученные при термической деструкции модельного соединения (MC), свидетельствуют, что заметное количество газообразных продуктов появляется при температурах выше 500°C (рис. 3-5). Это свидетельствует о том, что при температурах ниже 500°C, хиначолиновый цикл вполне устойчив. Так, по данным ИК-спектроскопии, интенсивность поглощения, характеризующего хиначолиновый цикл, вплоть до 500°C не меняется. Можно полагать, что термическая устойчивость полифениленхиназолинов практически не лимитируется устойчивостью гетероцикла.

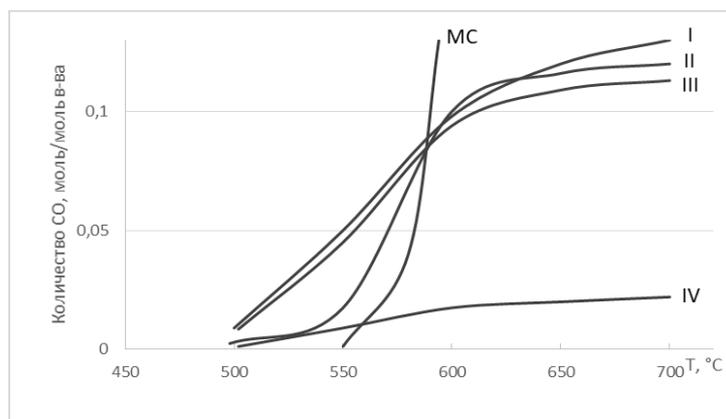


Рис. 5. Количество CO, образующегося при термической деструкции полимеров I-IV и модели MC в течение 1 ч нагревания при каждой температуре

Из литературы известно, что положения 2 и 4 хиназолина неравноценны [12]. Так, 2-фениленовый фрагмент копланарен гетероциклу, тогда как 4-фениленовый гетероциклу ортогонален [13]. Таким образом, в положении 2 связь более стабильна, чем в положении 4, следовательно, термическая стабильность полимеров I-IV, в значительной мере зависит от степени сопряженности фениленоксидных фрагментов и гетероцикла. По всей вероятности, полимер с чередующимися 2,4-2',4'-присоединением будет более термостабилен, чем полимер с 2,2'-4,4'-присоединением. Действительно, данные температурной деструкции полимеров I-IV, полученные при температурах ниже температур активного газыделения (рис. 6), подтверждают заключение, сделанное при анализе результатов высокотемпературной деструкции.

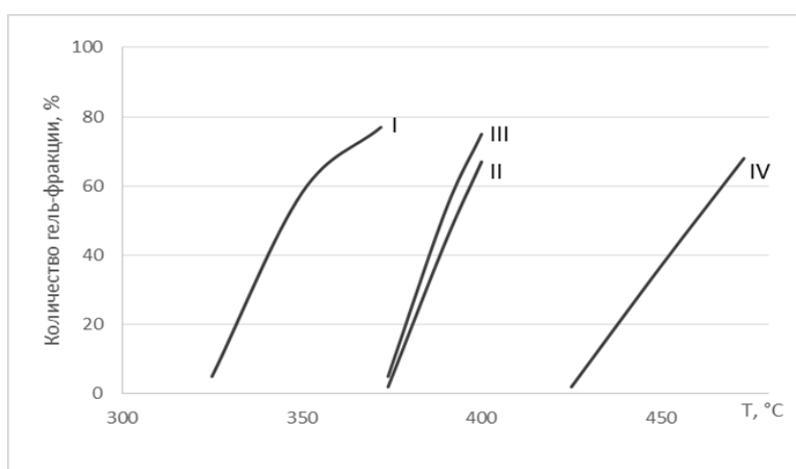


Рис. 6. Количество геля, образующегося при термической деструкции полимеров I-IV в течение 1 ч нагревания при каждой температуре

Сделанные выводы подтверждаются данными динамического термогравиметрического анализа, который показал, что потери массы исследуемых полимеров при 600°C составляют 3-15%, хотя, в условиях термической деструкции при 600°C и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм. рт. ст., потери массы указанных полимеров достигают 25-45%.

ИК-спектроскопия твердых и жидких продуктов деструкции полимеров I-IV свидетельствует о наличии молекул олигомерного характера — спектры твердых и жидких продуктов идентичны спектрам исходных полимеров.

Таким образом, можно заключить, что на термическую устойчивость полимеров I-IV значительное влияние оказывает степень сопряженности фениленоксидных фрагментов и гетероцикла.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН.*

### Литература

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. — М.: Наука, 1969. — 411 с.

2. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры / Под ред. А.Н. Праведникова. — М.: Химия, 1971. — 294 с.
3. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000. — 372 с.
4. Vogel H. A, Marvel C. S. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers // *J. Polym. Sci.* — 1961. — V. 50. — P. 511-539.
5. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Кардовые полимеры // *Успехи химии.* — 1973. — Т. 42, № 7. — С. 1225-1264.
6. Русанов А. Л., Хотина И. А. Поликонденсация с карбонилированием (карбонилизационная поликонденсация) — новый метод синтеза гетероцепных полимеров // *Высокомолек. соединения. Сер. Б.* — 1994. — Т. 36, № 8. — С. 1399-1408.
7. Коршак В. В., Максимов А. Д. Серусодержащие цианоцепные полимеры // *Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений.* — 1971. — Т. 3. — С. 60-84.
8. Stille J. K. Polyquinolines (reviews) // *Macromolecules.* — 1981. — V. 14, № 3. — P. 870-880.
9. Одноралова В. Н., Васильева-Соколова Е. А. Полимеры на основе диаминодикарбоновых кислот и области их применения // *Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений.* — М.: ВИНТИ. — 1978. — Т. 12. — С. 47-126.
10. Пономарев И. И., Никольский О. Г., Волкова Ю. В., Захаров А. В. Новые жесткоцепные сополиафтаоленбензимидазолы и пленки на их основе // *Высокомол. соед. Серия А.* — 1994. — Т. 36, № 9. — С. 1429-1436.
11. Mognonov D. M., Varga J., Batotsyrenova A. I., Samsonova V. G., Izyneev A. A. Etude de decomposition thermique des polyheteroarylenes // *J. of Thermal Analysis.* — 1985. — V. 30. — P. 1053-1062.
12. Гетероциклические соединения. В 6 томах. — М.: Изд-во ИЛ. — 1960. — Т. 6. — 288 с.
13. Линдеман С. В., Пономарев И. И., Стручков Ю. Т., Виноградова С. В. Синтез и кристаллическая структура 6-амино-2-(*p*-аминофенил)-4-фенилхиназолина // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая.* — 1990. — Т. 2. — С. 412-419.

#### THERMAL RESISTANCE OF POLYPHENYLENEQUINAZOLINES

*D. M. Mognonov*

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Baikal Institute of Nature Management SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi Str., 6  
Buryat State University, Ulan-Ude  
670000, Ulan-Ude, Smolina Str., 24a

*O. Zh. Ayurova*

Candidate of Technical Sciences, Researcher,  
Baikal Institute of Nature Management SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi Str., 6  
Buryat State University, Ulan-Ude  
670000, Ulan-Ude, Smolina Str., 24a  
E-mail: chem88@mail.ru

*V. V. Khakhinov*

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Buryat State University, Ulan-Ude  
670000, Ulan-Ude, Smolina Str., 24a

---

Studied was the thermal degradation of quinazolin-containing polymers and 2,4-diphenylbenzquinazolin modeling the elementary link of polymer. It was revealed that the thermal stability of investigated phenylbenzquinazolins depends on the extent of phenylene-oxid fragments and heterocycle, as a predominant substitution of a phenyl radical in position 2 of heterocycle — coplanar, whereas the substitution of a phenyl radical in position 4 of the heterocycle — orthogonal.

*Keywords:* benzoquinazoline; polyphenylenequinazoline; thermoresistance; pyrolytic chromatography; gas chromatography; conjugation; destruction.