

УДК 541.64 :547.621.81:547.655

ВЛИЯНИЕ 2,3-БИС(ПОЛИФТОРАЛКОКСИ)-[1,4]-НАФТОХИНОНОВ И 2-ХЛОР-3-(2-ПРОПЕНОКСИ)-1,4-НАФТОХИНОНА НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

О. А. Мельник, М. И. Бузин, В. И. Дяченко

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28
e-mail: omel@ineos.ac.ru*

Аннотация: Синтезированы сополимеры метилметакрилата с 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохиноном и полимеры с добавками 2,3-бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохинонов. Изучены их физико-химические свойства и термические характеристики. Установлено, что использование в качестве добавки 2,3-дизамещенных фторсодержащих [1,4]-нафтохинонов приводит к повышению термоокислительной устойчивости полиметилметакрилата.

Ключевые слова: 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинон, 2,3-бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохиноны, полиметилметакрилат, свободно-радикальная (со)полимеризация, термостойкость

Акриловые полимеры, характеризующиеся высокой прозрачностью, хорошей растворимостью, нашли широкое практическое применение для создания различных материалов. Полиметилметакрилат (ПММА) – прозрачный полимер с хорошими оптическими, механическими и электроизоляционными свойствами, высокой атмосферостойкостью, используется в качестве конструкционного материала в авиа-, автомобиле-, приборо- и судостроении, медицине, оптике, светотехнике [1, 2]. Для снижения деструктивных процессов при повышенных температурах в полимер вводят стабилизаторы, различные модифицирующие добавки, а также антиоксиданты [1].

Ранее мы показали стабилизирующее действие на термоокислительную устойчивость ПММА 2-хлор-3-полифторалкокси-[1,4]-нафтохинонов, имеющих различную длину полифторалкоксильного радикала [3]. Известно, что для модификации полимеров часто используют и метод сополимеризации с целью повышения их функциональных, в том числе термических, характеристик [4]. В настоящей работе свободно-радикальной сополимеризацией в блоке синтезированы сополимеры метилметакрилата (ММА) и 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинона разного состава и определена их термостойкость.

Впервые 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинон (**III**) был получен реакцией 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (**I**) с аллиловым спиртом (**II**) в тетрагидрофуране в присутствии K_2CO_3 на протяжении 3 часов [5]. После удаления в вакууме растворителя и последующей хроматографии остатка на силикагеле выход соединения **III** составил 78%.

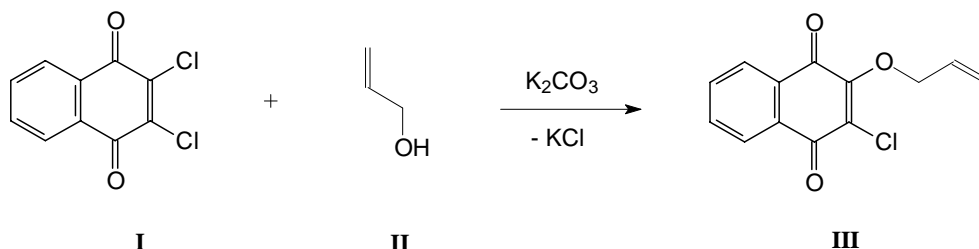


Схема 1.

Нам удалось упростить условия проведения реакции и процедуру выделения конечного продукта, существенно увеличив его выход. Оказалось, что при проведении реакции в аллиловом спирте в присутствии эквимольного количества поташа соединение **III** образуется в течение 1,5 часов с количественным выходом. При этом значительно упрощается процедура его выделения, заключающаяся в разбавлении реакционной массы водой и фильтровании выпавшего в осадок продукта реакции. После промывания его дистиллированной водой и сушки на стеклянном фильтре получается спектрально чистый 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинон (**III**).

Свободно-радикальную сополимеризацию ММА и соединения **III** (1-3 мол.%) проводили в вакуумированных, запаянных стеклянных ампулах в присутствии 0,5 масс.% инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) при 60°C . Сополимеры представляют собой твердые прозрачные стеклообразные образцы желтого цвета, их строение устанавливали по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа (Рис. 1).

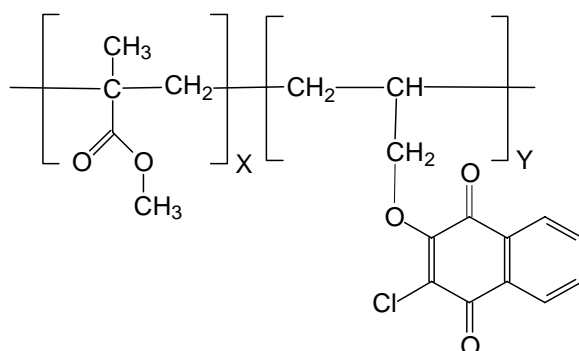


Рисунок 1. Структурная формула сополимеров ММА и 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинона.

Они растворимы в бензоле, толуоле, хлорированных углеводородах и не растворимы в гексане, серном эфире, низших спиртах и воде.

После исследования основных физико-химических характеристик полученных сополимеров представлялось целесообразным изучить возможность применения 2,3-бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохинонов (Рис. 2) в качестве антиоксидантных добавок при полимеризации ММА. Ранее методом циклической вольтамперометрии было показано, что эти соединения, как и 2-хлор-3-полифторалкокси-[1,4]-нафтохиноны, в апротонной среде легко подвергаются поэтапному обратимому электровосстановлению (потенциал восстановления $E^{\circ}_1 = -0,35$ В) [6]. То есть они могут замедлять термоокислительную деструкцию полимеров за счет нейтрализации образующихся радикалов.

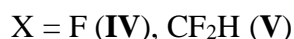
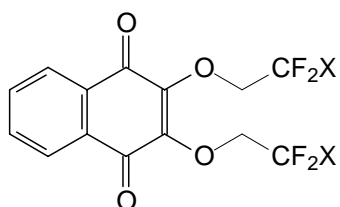


Рисунок 2. Структурные формулы 2,3-бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохинонов.

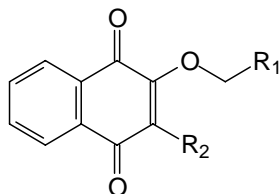
Эти соединения представляют собой легкоплавкие, стабильные, хорошо растворимые в органических растворителях вещества. Они могут быть получены взаимодействием коммерчески доступных 2,3-дихлор-[1,4]-нафтохинона и фторсодержащих спиртов, производимых в промышленных масштабах [7]. Свободно-радикальной полимеризацией ММА в массе были синтезированы образцы ПММА с добавками соединений **IV**, **V** и изучена их термоокислительная устойчивость.

Термостойкость полученных (со)полимеров оценивали по температуре начала разложения T_d , за которую принимали температуру, при которой потеря массы анализируемого образца составляла 10% от изначальной. Ее определяли методом динамического термогравиметрического анализа при скорости нагревания 10°С/мин на воздухе. Результаты приведены в Таблице 1.

Сравнение полученных результатов с данными термогравиметрического анализа ПММА свидетельствует о понижении термоокислительной стабильности сополимеров ММА и 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинона (образцы 3 и 3'). Так, T_d сополимера ММА и соединения **III** молярного состава 99:1 равна T_d ПММА (265°С). С увеличением содержания мономера **III** до 3 мол.% T_d составляет 208°С. Это может быть связано с тем, что при

сополимеризации аллильного соединения **III** происходит передача цепи на мономер, что приводит к уменьшению молекулярного веса и понижению T_d [8, 9].

Таблица 1. Термостойкость (со)полимеров ММА с добавками 2,3-замещенных [1,4]-нафтохинонов общей формулы:



№ образца	R ₁	R ₂	T _d , °C	
			99:1	97:3
ПММА*	–	–	265	
1, 1'*	CF ₃	Cl	305	320
2, 2'*	CF ₂ CF ₂ H	Cl	306	315
3, 3'	CH=CH ₂	Cl	265	208
4, 4'	CF ₃	OCH ₂ CF ₃	320	302
5, 5'	CF ₂ CF ₂ H	OCH ₂ C ₂ F ₄ H	320	304

* данные работы [3]

Найдено, что T_d композитов ПММА с добавками 1 мол.% 2,3-бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохинонов **IV**, **V** равна 320°C и её величина не зависит от длины полифторалкильного заместителя (образцы 4 и 5). Такое же значение T_d имел полимер ММА с добавкой 3 мол.% 2-хлор-3-(2,2,2-трифторэтоксид)-[1,4]-нафтохинона (образец 1').

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹⁹F записаны в CDCl₃ на приборе *Bruker Avance 400* (400 и 376 МГц соответственно). Химические сдвиги ¹H приведены относительно Me₄Si (внутренний стандарт), ¹⁹F относительно CF₃CO₂H (соединение **IV**) и CFCl₃ (соединение **V**) - внешний стандарт. ИК-спектры сняты на Фурье-спектрометре *Bruker Vertex 70 v* с разрешением 4 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, используя приставку *PIKE Glady ATR* с алмазным рабочим элементом. Динамический термогравиметрический анализ проведен на дериватографе *Q-1500* фирмы *MOM*.

В качестве исходных реагентов использовали 2,3-дихлор-[1,4]-нафтохинон, 98% [CAS 117-80-6] и аллиловый спирт, 99,5% [CAS 107-18-6] фирмы *ABCR*. ММА (*Aldrich*,

99%) перегоняли при пониженном давлении. ДАК (Aldrich, 98%) очищали перекристаллизацией из метанола.

2-Хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинон (III)

В стеклянную коническую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 227 мг (1 ммоль) 2,3-дихлор-[1,4]-нафтохинона, 1,5 г аллилового спирта и 138 мг (1 ммоль) безводного поташа. Реакцию вели при перемешивании и комнатной температуре на протяжении 1.5 часов. ТСХ-контроль реакции осуществляли в системе хлороформ-циклогексан = 2:3. При интенсивном перемешивании в реакционную массу прибавляли по каплям 5 мл дистиллированной воды. Образовавшийся при этом желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на фильтре до постоянного веса. Получали 235 мг светло-желтого аморфного соединения. Выход 98,7%, т. пл. 75-76°C. **Найдено**, %: С, 62,58; Н, 3,71; Cl, 14,31. $C_{13}H_9ClO_3$. **Вычислено**, %: С, 62,70; Н, 3,65; Cl, 14,24. **Спектр ЯМР 1H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 5.10 (уш.с, 2H, OCH_2), 5.31 (уш.д, 1H, $CH=CH_2$, $^3J = 10.8$ Гц), 5.45 (уш.д, 1H, $CH=CH_2$, $^3J = 17.4$ Гц), 6.02–6.10 (м, 1H, $CH=CH_2$), 7.75 (уш.с, 2H, Ar), 8.08 (уш.д, 1H, Ar, $^3J = 7.8$ Гц), 8.14 (уш.д, 1H, Ar, $^3J = 7.8$ Гц).

2,3-Бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохиноны синтезировали по методике, описанной в работе [7].

2,3-Бис-(2,2,2-трифторэтокси)-[1,4]-нафтохинон (IV)

Т. пл. 81-82°C. **Найдено**, %: С, 47,58; Н, 2,24; F, 31,88. $C_{14}H_8F_6O_4$. **Вычислено**, %: С, 47,47; Н, 2,28; F, 32,18. **Спектр ЯМР 1H** ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 8,10 (д.кв, 2H, Ar); 7,78 (д.кв, 2H, Ar), ABCD-система; 4,78 (кв, 4H, 2 OCH_2 , $^2J=8$). **Спектр ЯМР ^{19}F** ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 2,77 (с, 3F, CF_3).

2,3-Бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-[1,4]-нафтохинон (V)

Т. пл. 42-43°C. **Найдено**, %: С, 45,78; Н, 2,25; F, 36,02. $C_{16}H_{10}F_8O_4$. **Вычислено**, %: С, 45,95; Н, 2,41; F, 36,34. **Спектр ЯМР 1H** ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 8,09 (д.кв, 2 H, Ar); 7,79 (д.кв, 2H, Ar), ABCD-система; 6,15 (тт, 2H, 2 CF_2H , $^2J_{H-F}=64$, $^3J_{H-F} = 4$); 4,78 (т, 4 H, OCH_2 , $^2J_{H-F}=16$). **Спектр ЯМР ^{19}F** ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): -125,40 (с, 2 F, CF_2); -138,86 (с, 2 F, CF_2).

Получение сополимера ММА и 2-хлор-3-(2-пропенокси)-1,4-нафтохинона (III) при мольном соотношении звеньев 99:1

К смеси 2,640 г свежеперегнанного ММА и 0,066 г (**III**) прибавляли 0,014 г (0,5 масс.%) ДАК в качестве инициатора сополимеризации. Реакционную смесь фильтровали в стеклянную ампулу и освобождали от воздуха трёхкратным повторением циклов замораживание - размораживание в вакууме. После этого ампулу запаивали и помещали в термостат, нагретый до 60 С. Через 6 ч ампулу вынимали, охлаждали и вскрывали. Прозрачный твердый сополимер желтого цвета сушили в вакууме при 40°С в течение 24 ч до постоянного веса. **Найдено**, %: С, 60,29; Н, 7,88. **Вычислено**, %: С, 60,12; Н, 7,97. В ИК-спектре сополимера содержатся полосы поглощения, характерные для звеньев как ММА, так и соединения **III** : 1674, 1590, 1568 см⁻¹ (фрагменты [1,4]-нафтохинона); 1721 см⁻¹ (С=О ММА). Отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей С=С при 1622 и 1640 см⁻¹, имевшиеся в ИК-спектрах исходных мономеров.

Аналогично были синтезированы сополимеры ММА и соединения **III** при мольном соотношении звеньев 97:3.

Получение ПММА с 2,3-бис-(2,2,2-трифторэтокси)-[1,4]-нафтохиноном (IV) при мольном соотношении 99:1

К раствору 2,473 г свежеперегнанного метилметакрилата и 0,089 г (**IV**) прибавляли 0,013 г (0,5 масс.%) ДАК в качестве инициатора полимеризации. Приготовленную реакцию массу фильтровали в стеклянную ампулу, которую затем дегазировали путем трехкратного замораживания погружением в жидкий азот с последующим размораживанием в вакууме, запаивали и помещали в термостат. Температура полимеризации 60°С. Через 6 ч ампулу вынимали, охлаждали и вскрывали. Прозрачный твердый полимер желтого цвета сушили в вакууме при 40°С в течение 24 ч до постоянного веса.

Получение ПММА с 2,3-бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-[1,4]-нафтохиноном (V) при мольном соотношении 99:1

Получали аналогично вышеописанному способу из 2,425 г свежеперегнанного ММА и 0,313 г соединения **V**.

Таким же методом были синтезированы образцы ПММА с соединениями **IV**, **V** при мольном соотношении 97:3.

Выводы

Таким образом, установлена взаимосвязь между строением полученных 2,3-дизамещенных [1,4]-нафтохинонов и возможностью их применения в качестве антиоксидантных добавок при полимеризации ММА. Показано, что использование 1 мол.% 2,3-бис(полифторалкокси)-[1,4]-нафтохинонов **IV**, **V** приводит к повышению термоокислительной устойчивости ПММА на 55°C.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Технические свойства полимерных материалов, под ред. В.К. Крыжановского, 2-ое изд. СПб.:Профессия, **2005**, 235 с.
2. В. Дебский. Полиметилметакрилат. М.: Химия, **1972**, 152 с.
3. О.А. Melnik, М.И. Buzin, V.I. Dyachenko, Fluorine notes, **2021**, 138(5), 1-2.
4. В.В. Киреев. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, **1992**, 512 с.
5. M. Kadela-Tomanek, E. Bebenek, E. Chrobak, M. Latocha, S. Boryczka, Molecules, **2017**, 22, 447.
6. S.M. Peregudova, V.I. Dyachenko, Fluorine notes, **2021**, 135(2), 7-8.
7. V.I. Dyachenko, Fluorine notes, **2021**, 134(1), 5-6.
8. G. Moad, D. H. Solomon. The chemistry of radical polymerization, 2nd ed. Amsterdam, Elsevier, **2006**, p. 296.
9. A. Matsumoto, T. Kumagai, H. Aota, H. Kawasaki, R. Arakawa, Polymer Journal, **2009**, 41(1), 26–33.