

УДК 678.55:678.01:53

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИАРИЛЕНОКСИДОВ

В. В. Копылов, А. Н. Праведников

Полимеры, главная цепь которых состоит из ароматических ядер, соединенных простой эфирной связью, представляются одной из наиболее перспективных групп термостойких полимеров. В настоящее время, благодаря открытой Хеем [1] и Прайсом [2] реакции окислительного полисочетания, стал доступным в промышленном масштабе типичный представитель этой группы — поли-2,6-диметилфениленоксид (ПДФО), обладающий растворимостью в органических растворителях, термоэластичностью, высокой химической стойкостью и хорошими физико-механическими свойствами. Предварительное исследование термостабильности этого полимера [3] показало, что на воздухе и в инертной атмосфере весовые потери составляют 1% при 350° и 35% при 400°. Методом дифференциальной термокалориметрии [4] было установлено, что температура стеклования ПДФО равна 225°, а его деструкция в атмосфере азота начинается только при 420°. Расхождение с данными работы [3] авторы объясняют различием в методике приготовления полимера. Более детально изучение термоокислительной деструкции полифениленоксидов было проведено Конлеем и Альвино [5]. На основе данных термогравиметрии, дифференциального термического анализа, вискозиметрии, ИК-спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии летучих продуктов деструкции ПДФО и поли-2-метил-6-изопропилфениленоксида на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме, они предложили схему, включающую атаку макромолекулы кислородом с образованием перекиси и дальнейшим ее распадом и расщеплением полимерной цепи. По данным этих авторов, на воздухе деструкция диметильного полимера начинается при 200°, метилизопропильного — при 250—300°, а в аргоне у обоих — при 350—400°. В числе летучих продуктов деструкции было обнаружено 16 компонентов, три из которых были идентифицированы как алкилзамещенные фенолы и хинон.

Кокс, Райт и Райт [6] исследовали термическую деструкцию большого числа полимеров фениленоксидной структуры, приготовленных разложением галоидфенолятов щелочных металлов, окислением галоидфенолов или конденсацией по Ульманну. Было найдено, что полифениленоксид с молекулярным весом 7700 начинает деструктироваться при 290°, поли-2,6-дихлорфениленоксид с молекулярным весом 9600 — при 430°, а поли-(4,4'-дифениленоксид) — при 160°. Масс-спектрометрия летучих продуктов деструкции поли-*n*-фениленоксида показала, что они представляют собой сложную смесь и не дала оснований для выяснения механизма деструкции. Оценка общих энергий активации процессов термодеструкции в большинстве случаев оказалась затруднительной и только для хлор- и бромсодержащих полифениленоксидов было вычислено, что она составляет 51—55 и 40—45 ккал/моль соответственно.

Нами проведено исследование термодеструкции некоторых полиариленоксидов, приготовленных по реакции окислительного сочетания, и подвергнутых химической обработке.

Все исследованные полимеры были синтезированы по описанной методике [1] окислением соответствующего фенола или нафтола кислородом в пиридиновом растворе в присутствии катализитических количеств CuCl и очищены многократным пересаждением метанолом из хлороформенных или диметилформамидных растворов.

Дополнительную химическую обработку полимеров проводили в хлороформенных или диоксановых растворах с последующей очисткой продукта переосаждением. Все использованные растворители марки х.ч. сушили по стандартным методикам и перегоняли; все реагенты были марки ч.д.а. без дополнительной очистки.

Термогравиметрию и ДТА проводили на воздухе и в инертной атмосфере на дериватографе системы Эрдей и Паулик и в вакууме на весах Мак-

бена. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10, ЭПР-измерения — на РЭ-13-01, измерения вязкости — в вискозиметре Оствальда методом разбавления. Число неспаренных электронов в полимере оценивали по эталону $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Типичные кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа и дифференциальной термогравиметрии на воздухе для полимера, приготовленного из *o*-крезола и имеющего характеристическую вязкость 0,1 (ПК-0,1), приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что при 260—270° начинается эндотермический процесс, приводящий к убыли в весе. Общая энергия активации этого процесса, рассчитанная по методу Райха [7], равна 12,8 ккал/моль. Тождественный ход кривых ТГ показали образцы полимеров, приготовленных из *o*-крезола, с характеристической вязкостью 0,05; 0,07; 0,16; 0,20 и 0,35, обозначенных как ПК-0,05; ПК-0,07; ПК-0,16; ПК-0,2 и ПК-0,35 (рис. 2). Несколько отличен ход кривой ТГ у ПК-0,35; причины этого расхождения будут рассмотрены ниже. При проведении процесса термодеструкции в аргоне или в гелии потери веса оказываются несколько меньше (рис. 2, кривая 3). Такой же эффект оказывает предварительная термообработка полимера в течение 5 час. при 180° в вакууме (10^{-3} мм) (рис. 2, кривая 4). Обратная картина обнаружена при предварительной термообработке полимера на воздухе (рис. 2, кривая 1).

Для выяснения влияния строения основного звена полимера на ход термодеструкции были исследованы полимеры, приготовленные окислительным сочетанием фенола, *o*-крезола, 2,6-диметилфенола, α - и β -нафтола. Результаты приведены на рис. 3. Для сравнения на тот же график нанесены данные для поли-*n*-фениленоксида, приготовленного конденсацией *n*-бромфенолятами калия (кривая 5), и для модельного соединения — *n,n'*-гептрафениленгексаоксида (кривая 6). Как видно из рис. 3, кривые термодеструкции полимеров фенола, *o*-крезола и обоих нафтолов сходны, т. е. зависимость хода деструкции от строения элементарного звена незначительна.

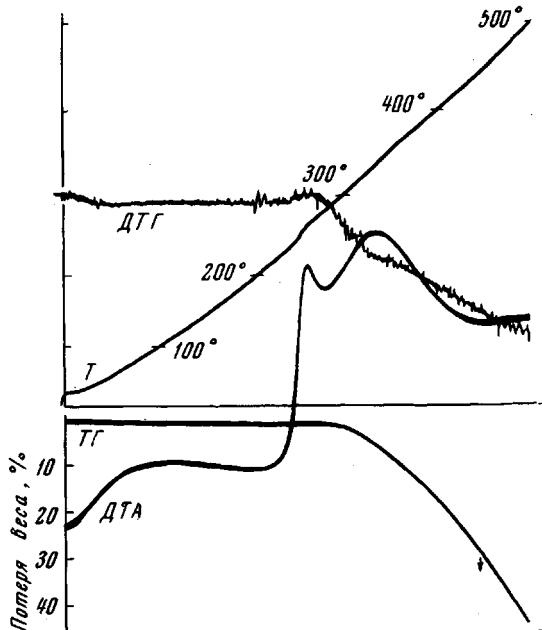


Рис. 1. Типичная дериватограмма поли-2-метилфениленоксида

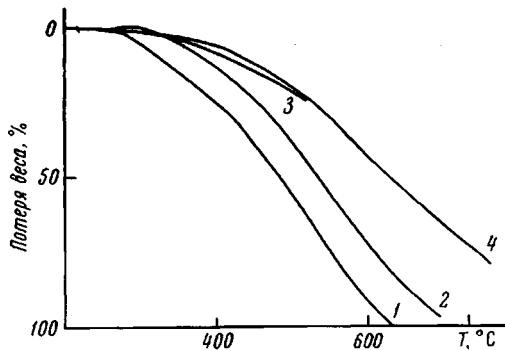


Рис. 2. Термогравиметрия поли-2-метилфениленоксидов на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 5 град/мин. Обозначения см. в табл. 1

Ход кривой ТГ поли-2,6-диметилфениленоксида (рис. 3, кривая 7) заметно отличен от хода кривых ТГ всех остальных полиариленоксидов. Этот образец отличался от остальных не только строением элементарного звена, но и коэффициентом полимеризации (1250 против 50—300), поэтому представлялось интересным исследовать влияние длины молекулярной цепи на ход термодеструкции. Поли-2,6-диметиленоксид был фракционирован дробным осаждением и испытан термогравиметрически в изотермических условиях. Результаты приведены на рис. 4, а и б. Обнаруженная линейная зависимость скорости термодеструкции от величины, обратной коэффициенту полимеризации, свидетельствует о доминирующем влиянии концевых групп полимера на ход его деструкции. По-видимому, в значительной мере этим фактором объясняется расхождение литературных данных, отмеченное выше [3—5]. Подобие кривых ТГ высокомолекулярного поли-2,6-диметилфениленоксида (кривая 7, рис. 3) и модельного 4,4'-гентафениленгексаоксида (кривая 6, рис. 3) подтверждают эту зависимость.

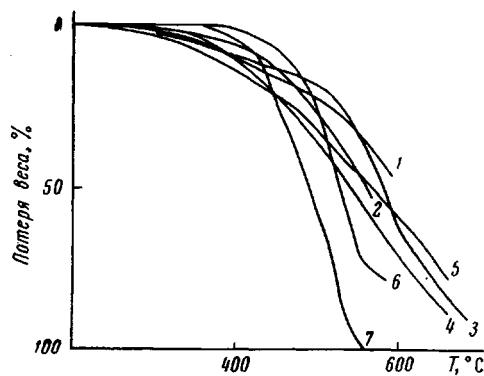


Рис. 3. Термогравиметрия полиариленоксидов на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Обозначения см. в табл. 1

Расчет энергии активации начальной стадии процесса термодеструкции при переменной температуре, выполненной по методу [7] по кривым ТГ, приведенным на рис. 1—3, дает для всех полимеров, кроме 6 и 7 (рис. 3), значения 21—28 ккал/моль (см. табл. 1). Расчеты, выполненные по кривым

Таблица 1
Основные параметры термодеструкции полиариленоксидов

Мономер, из которого получен полипариленоксид	$[\eta]$, дж/с	Дополнительная обработка полимера перед испытанием	Температура, при которой весовые потери равны 5 %	Энергия активации начальной стадии, ккал/моль	Примечание (рисунок и кривая)
o-Крезол	0,10 0	—	355°	23,6	5, 6; 2, 2; 3, 4
То же	0,10	300°, 2 часа	305	25,8	2, 1
» »	0,10	В аргоне	370	28,5	2, 3
» »	0,10	180°, 2 часа, вакуум	405	23,6	2, 4
» »	0,10	CH_2N_2	355	16,8	5, 6 — 1
» »	0,078	HI	370	28,4	5, 6 2
» »	0,13	Br_2	300	31,0	5, 6 3
» »	0,19	Диметилсульфат	385	31,0	5, 6 4
» »	0,04	SOCl_2	245	32,3	5, 6 6
» »	0,065	PCl_5	195	25,8	5, 6 7
» »	0,20	$\text{H}_2/\text{Ni-Re}$	315	23,6	5, 6 8
» »	0,100 0	Zn с уксусным ангидридом	355	16,8	5, 6 9
Фенол	0,12	—	350	23,4	3, 1
n-Бром-фенолят меди	0,06	—	380	28,5	3, 2
α-Нафтол	0,08	—	340	23,6	3, 3
β-Нафтол	0,07	—	320	21,0	3, 3
Ксиленол-2,6	0,04	—	400	40,4	3, 7
4,4'-Гентафениленгексаоксид	--	—	430	39,6	3, 6

ДТГ или другими методами по кривым ТГ, дают практически те же результаты. У полимера 7 (рис. 3) $E = 40,4$ ккал/моль, что хорошо согласуется с данными для полифениленоксидов, приготовленных конденсацией галофенолятов [6] и близко к E модельного соединения (кривая 6, рис. 3).

Параллельно было проведено изучение кинетики термодеструкции этих же полимеров в изотермических условиях на воздухе и в вакууме. Результаты приведены на рис. 4 *a*, *г*; *б*, *в*. Расчет по начальным скоростям дает для полимера *o*-крезола значения *E* на воздухе 10,3 и в вакууме — 15,8 ккал/моль, а для ксиленола соответственно 14,7 и 13,5 ккал/моль. Столь низкие значения *E* свидетельствуют о цепном механизме общего процесса

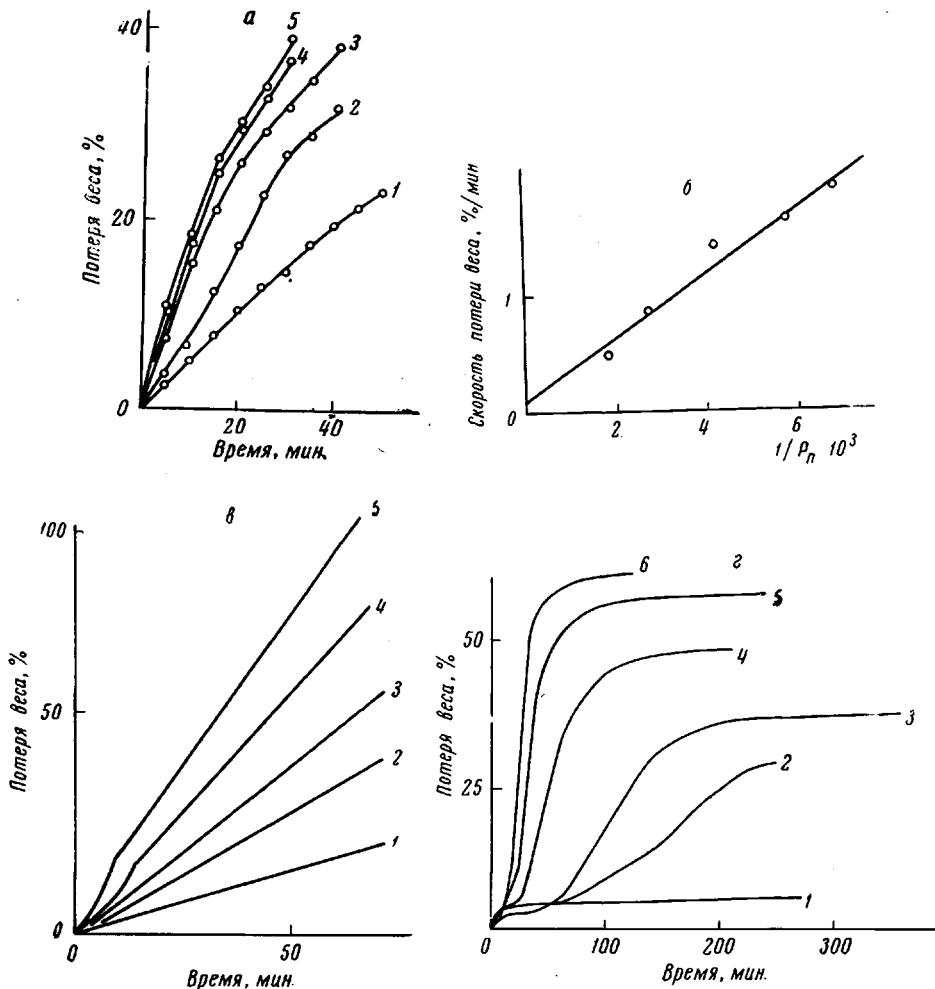


Рис. 4. Термогравиметрия поли-2,6-диметилфениленоксидов:

а — с различным молекулярным весом на воздухе при 410°: 1 — 0,22; 2 — 0,26; 3 — 0,42; 4 — 0,76; 5 — 0,92; *б* — зависимость скорости деструкции при 410° от молекулярного веса; *в* — на воздухе при постоянной температуре: 1 — 340; 2 — 375; 3 — 410; 4 — 460; 5 — 510; 6 — 555°; *г* — в вакууме при постоянной температуре: 1 — 330; 2 — 345; 3 — 360; 4 — 370; 5 — 380; 6 — 400°

термодеструкции полиариленооксидов, полученных реакцией окислительного сочетания, иницирование которого может протекать двумя путями в зависимости от длины молекулярной цепи и строения концевых групп полимера. У образцов с относительно низким содержанием концевых групп преобладающее влияние имеет процесс термического разрыва полимерной цепи, по-видимому, по С—О—С-связи, начинающийся при 400—450° и идущий с энергией активации около 40—50 ккал/моль. В случае относительно высокого содержания концевых групп доминирует их взаимодействие с полимерной цепью, что приводит к разрушению полимера при 300—350° с энергией активации около 10—20 ккал/моль.

Ранее [8, 9] нами было показано, что к 300° — к моменту начала видимой деструкции полифениленоксидов, полученных окислительным сочета-

нием фенолов, почти все концевые группы полимера представляют собой феноксильные радикалы, сохранившиеся в «живом» виде от процесса полимеризации и образовавшиеся при пиролизе перекисных звеньев или хиноновых эфиров. Логично было предположить, что блокировка этих концевых

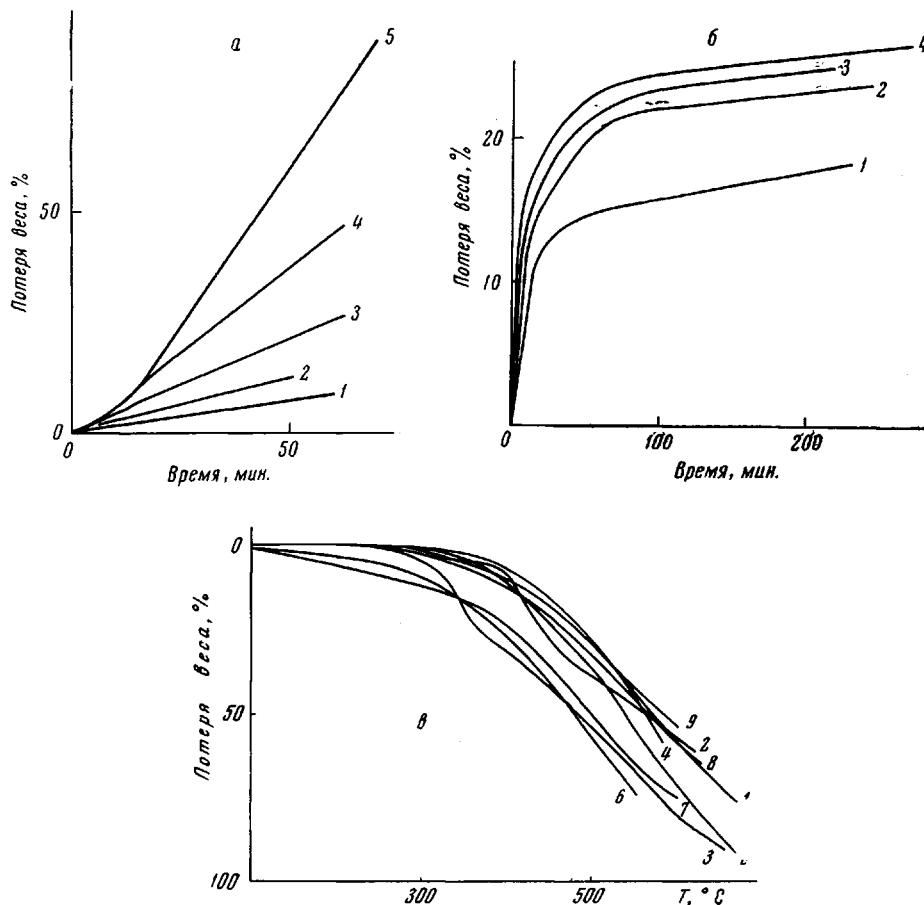


Рис. 5. Термогравиметрия поли-2-метилфениленоксида:
а — на воздухе при постоянной температуре: 1 — 310; 2 — 340; 3 — 390; 4 — 440; 5 — 550°;
б — в вакууме при постоянной температуре: 1 — 360; 2 — 380; 3 — 400; 4 — 420°; в — на воздухе после химической обработки. Обозначения — в табл. 1.

групп восстановлением, алкилированием, ацилированием или замещением на галоид приведет к повышению термостабильности полифениленоксидов. Такое предположение подтвердилось при экспериментальной проверке.

Таблица 2

Изменение характеристической вязкости и концентрации неспаренных электронов в поли-2-метилфениленоксиде
после его химической обработки

Реактив	$[\eta]_{\text{исх.}}$ дл/г	$[\eta]_{\text{конечн.}}$ дл/г	Число неспаренных е на 1 макромолекулу (в исходном — 0,200)
HI	0,10	0,078	0,232
Br ₂	0,16	0,13	Ниже чувствительности прибора
PCl ₅	0,07	0,065	То же
SiCl ₂	0,07	0,04	0,091
H ₂ /Ni-Re	0,25	0,20	0,113
Гидрохинон	0,07	0,07	0,154

Результаты этой серии опытов приведены на рис. 5, в и в табл. 1. Некоторые характеристики этих образцов приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, блокирование концевых групп повышает термостойкость полимеров, хотя и не в такой степени, как ожидалось. Энергии активации в начальный период повышаются до 28—32 ккал/моль, т. е. приближаются к значениям, характерным для деструкции собственно фениленоксидной цепи. Дальнейший ход термодеструкции этих образцов такой же, как у необработанного полимера, что можно объяснить возникновением в начальный период фениленоксидных радикалов, определяющих дальнейший ход процесса. Информацию о характере этого взаимодействия концевых групп с полимерной цепью можно было бы получить, изучив продукты термодеструкции как летучие, так и остающиеся. Решение этой задачи осложняется двумя обстоятельствами: во-первых, термообработка полимера уже при 200—250° приводит к потере им растворимости вследствие частичной кристаллизации (установлено с помощью рентгеноструктурного анализа) и, возможно, некоторого сшивания, что не позволяет оценить изменение молекулярного веса даже на начальных стадиях термодеструкции; во-вторых, состав летучих продуктов, как это отмечалось и в опубликованных работах [5, 6], очень сложен. Некоторую информацию дает элементарный анализ остатков после деструкции, результаты которого приведены в табл. 3 и на рис. 6. Эти данные свидетельствуют, что еще до 200° начинается окисление полимера, вероятно, за счет метильных групп. В интервале 300—500° этот процесс продолжается, но с меньшей скоростью. Сопоставление этих данных с приведенными на рис. 1, 2, 3 и 5, а — в показывает, что основной процесс термодеструкции связан не с обрамлением, а с главной цепью, ибо отрыв всех CH_3 -групп дал

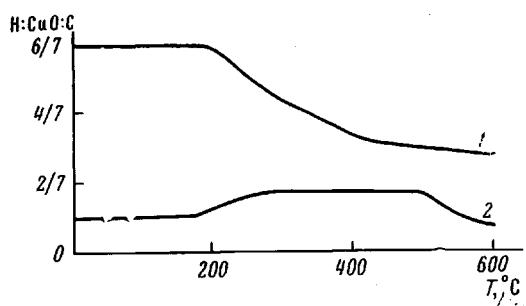


Рис. 6. Изменения элементарного состава поли-2-метилфениленоксида после термообработки на воздухе в течение 2 час. при постоянной температуре

1 — отношение $\text{H} : \text{C}$, 2 — отношение $\text{O} : \text{C}$

Таблица 3

Элементарный состав поли-2-метилфенилоксида после термообработки

Темпера- тура, °C	Содержание, %					Темпера- тура, °C	Содержание, %				
	С		Н				С		Н		
	C	H		N			C	H	N	O	
200	75,90	75,99	5,26	5,27		350	73,70	72,52	3,38	3,41	
240	74,15	74,21	4,58	4,62		450	73,23	73,13	2,70	2,65	
280	71,77	71,95	3,98	4,04		500	75,22	—	3,29	—	
305	73,11	73,14	3,70	3,85		550	84,59	84,61	2,98	2,90	
400	72,95	72,84	2,85	2,91		600	85,49	85,50	2,77	2,81	

бы весовые потери не более 14%, а они практически значительно больше. О том же говорит тот факт, что даже после двухчасового нагревания при 250° на воздухе в полимере остается еще 4 атома водорода на каждое звено, при 300° — соответственно 3,5. В то же время постоянство отношения $\text{O} : \text{C}$ при деструкции в интервале 300—500° свидетельствует о том, что причиной потери веса может быть только отрыв отдельных целых звеньев или коротких участков макромолекул. Анализ состава летучих, особенно тяжелой фракции, и изменения молекулярного веса остатков, вероятно, позволит

сделать окончательный вывод о том, по какому механизму идет термодеструкция полифениленоксидов. Результаты этого исследования будут сообщены нами в следующей статье.

Выводы

С помощью ЭПР и ИК-спектроскопии показано, что в полифениленоксидах, полученных реакцией окислительного сочетания фенолов, имеются свободные феноксильные радикалы. Методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии, элементарного анализа установлено, что эти радикалы играют важную роль в процессе термодеструкции полифениленоксидов, приводя к понижению термостойкости полимеров и уменьшению значения энергии активации процесса с 35—50 ккал/моль для модельных и поликонденсационных полимеров до 10—20 ккал/моль для полифениленоксидов с средними молекулярными весами. Показано, что блокирование или замещение этих концевых групп приводит к уменьшению концентрации радикалов и заметному повышению термостойкости полимеров.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Hay, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 6335, 1959.
2. C. G. Price, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3632, 1960.
3. H. E. Hoyt, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1633, 1964.
4. F. E. Karasz, J. M. O'Reil, J. Polymer Sci. A3, 561, 1965.
5. R. T. Conley, W. M. Alvino, Org. Coating. and plast. Chem., **25**, 149, 1965.
6. J. M. Cox et al., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 513, 1965.
7. L. Reich, J. Polymer Sci., **B3**, 231, 1965.
8. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **Б10**, 254, 1968.
9. О. П. Жидков, И. Г. Ахведиани, В. И. Муромцев, В. В. Копылов,
Физика твердого тела, **9**, 1403, 1967.

THE THERMAL ANALYSIS OF POLYARYLENEOXIDES

V. V. Kopylov, A. N. Pravednikov

Summary

Thermodegradation of polyaryleneoxides obtained by oxidative coupling of phenoles is initiated by phenoxy radicals forming at earlier states of the process. It results in lowering E_{act} to 10—20 kcal/mol instead of expected 40—50 kcal/mol.
