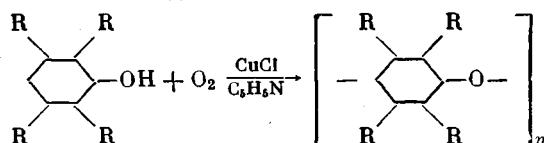


**ОБ ОБНАРУЖЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ
ФЕНОКСИЛЬНОГО ТИПА В ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЕ МЕТОДАМИ
ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМAGНИТНОГО РЕЗОНАНСА
И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

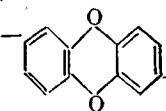
B. B. Копылов, A. H. Праведников

Поли-1,4-фениленоксиды представляют собой новый вид линейных высокомолекулярных полимеров с повышенной термостойкостью. Синтез и некоторые свойства этих полимеров были впервые описаны в работах [1, 2]. Реакция получения поли-1,4-фениленоксидов, по данным этих авторов, представляет собой новый тип реакции полимеризации — окислительное сочетание — и заключается в окислении фенола и его замещенных в ядре производных кислородом в присутствии каталитических количеств третичных аминов и солей меди по общей схеме:



Механизм этой реакции подвергся детальному изучению, однако характер реакции обрыва остался невыясненным.

Прав [3], анализируя образцы полимера, приготовленные окислительным сочетанием 4-бромксилена, обнаружил значительное расхождение между молекулярным весом, рассчитанным по вязкости полимера и определенным по анализу концевых групп, исходя из допущения, что полимер имеет формулу $\text{Br}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O})_n\text{H}$. Результаты анализа таковы, что на каждую макромолекулу приходится 4 атома брома и 0,1 OH-группы. Очевидно, что механизм реакции обрыва таков, что он приводит к образованию не OH-групп, а каких-то иных структур. По этому поводу было высказано несколько предположений. Одни считают [4] возможным образование

структур вида  , другие допускают возникновение перекис-

ных звеньев [5] или хиноловых эфиров [6]. Последнее предположение кажется наиболее вероятным, так как оно косвенно подтверждается присутствием в ИК-спектре полимера полосы поглощения в области 1660 cm^{-1} . Правда, недавно была опубликована работа [7], в которой эта полоса поглощения отнесена к карбоксильной группе, образование которой авторы объясняют окислением метильной группы ксиленола или крезола кислородом в процессе полимеризации. Хотя присутствие в полимере COOH-групп доказано достаточно убедительно, нельзя считать, что только они вызывают это поглощение в ИК-спектре, так как, во-первых, мы обнаружили ту же полосу поглощения в полимере, приготовленном из фенола, где нет CH_3 -групп и не может быть боковых COOH-групп, а во-вторых, такое же поглощение наблюдали в ИК-спектре полимера, приготовленного разложением *n*-бромфенолятами меди в инертной атмосфере, где окисления метильных групп и быть не могло.

С другой стороны, Бучаченко показал [8], что в резонансных формах феноксильного радикала карбонильная форма составляет столь большую долю, что радикал поглощает ИК-излучение в тех же областях, что и карбонильная группа. Поскольку в настоящее время общепризнано, что окислительное полисочетание фенолов идет с участием феноксильных радикалов, логично было предположить, что некоторое количество макромолекулярных радикалов феноксильного типа сохраняется в полимере по

окончании реакции полимеризации. И действительно, поли-2-метилфениленоксид с мол. весом $\sim 40\ 000$, приготовленный по стандартной методике реакцией окислительного сочетания *o*-крезола, дал сигнал ЭПР в виде асимметричного синглета, соответствующий концентрации неспаренных электронов $2-3 \cdot 10^{18}$ спин/г.

Этот сигнал мог быть вызван одной из четырех причин: ионами Cu^{2+} , анион-радикалами, катион-радикалами или радикалами феноксильного типа. Эмиссионный анализ показал, что меди в полимере слишком мало, чтобы вызвать сигнал ЭПР такой интенсивности ($2,5 \cdot 10^{-3}$ % Cu, что соответствует максимально $2 \cdot 10^{17}$ спин/г). Ранее нами было показано, что

**Изменение характеристической вязкости и концентрации радикалов
в полимере крезола после его химической обработки**

| Радикал | $[\eta]_{\text{исх}}$ | $[\eta]_{\text{конеч}}$ | Число радикалов на одну макромолекулу |
|---|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| $H_2/C_6H_6 + CH_3COOH$ Br_2/CCl_4 | 0,16 | — | 0,200 |
| | 0,10 | 0,078 | 0,232 |
| | 0,16 | 0,130 | Ниже чувствительности прибора |
| | — | — | |
| PCl_5/C_6H_6 | 0,7 | 0,065 | To же |
| $SOCl_2$ | 0,07 | 0,040 | 0,091 |
| $H_2/NiRe$ | 0,25 | 0,24 | 0,062 |
| $p-C_6H_4(OH)_2$ в C_6H_6 | 0,07 | 0,07 | 0,154 |

анион-радикалы, приготовленные из дифенилового эфира или олигомерных *n,n'*-фениленоксидов, нестабильны и быстро распадаются при комнатной температуре с образованием дифенила и феноксианиона [9]. Существование в нашем полимере катион-радикалов было бы весьма вероятно, особенно если учесть, что известно образование их из хиноловых эфиров и сильных кислот [10]. Но, поскольку обработка полимера PCl_5 вместо стабилизации катион-радикалов, как следует из цитированной работы, приводит к исчезновению сигнала ЭПР (см. таблицу), эта гипотеза также представляется нам несостоятельной.

Ширина спектров ЭПР, измеренная между точками максимальной крутизны, при комнатной температуре равна $5,4$ э, и время спин-решеточной релаксации $T_1 \approx 8 \cdot 10^{-5}$ сек., что однозначно указывает на феноксильный характер радикалов, порождающих сигнал ЭПР.

После многократного переосаждения и длительного экстрагирования полимера в экстракторе Сокслета интенсивность сигнала практически не меняется; что позволяет считать радикал полимерным.

При термообработке полимера в вакууме или в инертной атмосфере в интервале температур $170-500^\circ$ интенсивность сигнала возрастает в несколько раз. Сimbатно этому увеличивается поглощение в области $1660\ cm^{-1}$. Та же закономерность наблюдается при сильном разбавлении растворов полимера. Аналогичная картина наблюдается в полимерах, приготовленных из фенола и 2,6-диметилфенола.

Обработка полимеров восстановителями, такими, как Zn -пыль или $SnCl_2$ в подкисленном ТГФ, H_2 в присутствии $NiRe$ или три-трет.бутилфенол в бензольном растворе, приводит к заметному снижению интенсивности сигнала ЭПР.

Детальное изучение происхождения и поведения феноксильных радикалов в полифениленоксидах проводили на полимере, приготовленном из *o*-крезола. Прежде всего удалось установить, что при нагревании образцов полимера в открытых или вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах концентрация неспаренных электронов до $160-170^\circ$ остается неизменной, а при $170-500^\circ$ возрастает, причем скорость процесса увеличивается с повышением температуры. Для 5—25%-ных растворов полимера в дифениловом эфире при 220° установлено, что величина dc/c не зависит от концентрации полимера в растворе, т. е. что реакция проте-

кает формально по первому порядку (рис. 1). Расчет энергии активации процесса, основанный на кинетических измерениях, проведенных при 200—325°, дал значение 22—23 ккал/моль.

Параллельно этому были сняты ИК-спектры образцов полимера, термообработанных в подобных условиях. Выяснилось, что симбатно с ростом

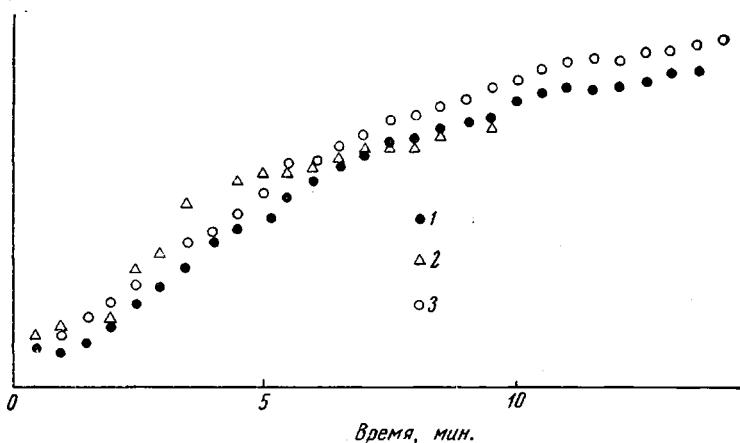


Рис. 1. Изменение интенсивности сигнала ЭПР растворов ПК в дифениловом эфире при 220°:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 25%

По оси ординат — dc/c

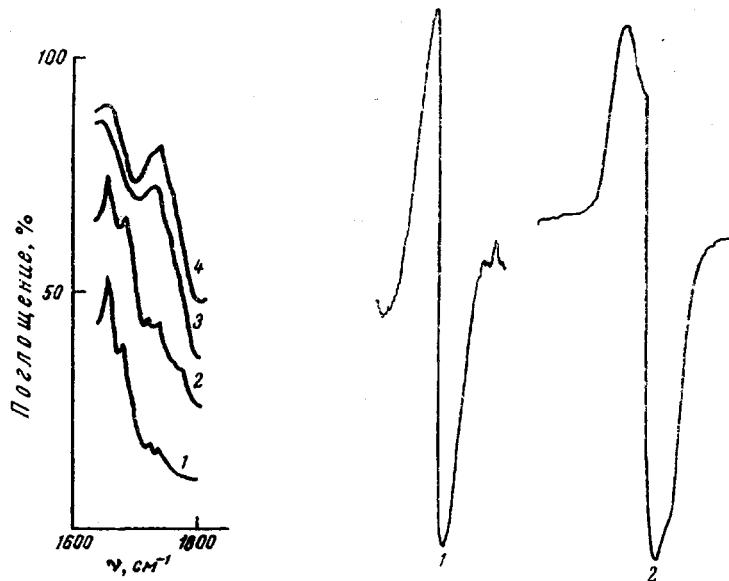


Рис. 2

Рис. 2. Изменения в области 1600—1800 см⁻¹ в ИК-спектре термообработанного ПК:

1 — исходный; 2 — при 200; 3 — 300 и 4 — 400°

Рис. 3. Изменение формы сигнала ЭПР поли-2-метил-фениленоксида:

1 — до нагревания; 2 — после нагревания

Рис. 3

сигнала ЭПР увеличивается интенсивность поглощения в области 1660—1680 и 1740—1760 см⁻¹, что позволяет расшифровать эти полосы как неразрешенные дублеты радикала феноксильного типа (рис. 2). Вопрос о

том, распад каких групп приводит к образованию этих радикалов, остается пока открытым. Можно предположить, что источник радикалов — либо хиноловые эфиры, как предлагает Купер [6], либо перекиси, как предлагает Тсоу [5]. Хотя энергия активации процесса близка к известным энергиям активации термического распада полимерных перекисей [11], против этого варианта свидетельствует то, что не было обнаружено заметного снижения молекулярного веса полимера при его гидрировании (см. таблицу) и то, что попытка обнаружить перекиси реакцией полимера с НІ в присутствии крахмала оказалась неудачной.

При нагревании образцов полимера при 300—500° наблюдался дальнейший рост числа радикальных частиц в полимере, однако форма сигнала ЭПР (рис. 3) при этом заметно изменялась. Вероятно, эти изменения вызваны вторичными процессами, идущими в полимере при этих температурах и вызывающими образование радикалов иного типа. Идентифицировать эти радикалы нам, к сожалению, не удалось.

Выводы

1. Установлено, что в полифениленоксидах, полученных реакцией окислительного сочетания, содержатся полимерные радикалы феноксильного типа в концентрации $2-3 \cdot 10^{18}$ спин/г.

2. При нагревании выше 175° концентрация радикальных частиц в полимере растет. Процесс идет формально по первому порядку с энергией активации 22—23 ккал/моль.

3. При нагревании полимера при 300—500° форма сигнала ЭПР изменяется, по-видимому, вследствие вторичных реакций и образования радикалов иного типа.

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

Поступила в редакцию
27 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Hay, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6335, 1959.
2. C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
3. C. C. Price, J. Polymer Sci., 61, 135, 1962.
4. H. S. Blanchard, J. Polymer Sci., 58, 469, 1962.
5. K. C. Tsou, J. Polymer Sci., 3, 2009, 1965.
6. G. H. Cooper, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3996, 1965.
7. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., C263, 1352, 1966.
8. А. Л. Бученко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
9. А. Н. Праведников, В. В. Копылов и др., Ж. органич. химии, 3, 776, 1967.
10. K. Dimroth, Chem. Ber., 100, 132, 1967.
11. J.-P. Dole Robbe, Bull., 1966, 3160.

УДК 678.743:678.86:678.01:54

СИНТЕЗ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ю. А. Пуринсон, Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова,
З. С. Нуркеева, В. А. Каргин

Карбоцепные полимеры, содержащие химически связанные атомы металла, до настоящего времени изучены очень мало. Такие полимеры могут быть получены либо полимеризацией соответствующих металлокомплексов мономеров, либо введением металла в готовый полимер посредством полимераналогичных превращений.