

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 4

УДК 678.55:678.01:54

СОСТАВ ПРОДУКТОВ И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАРИЛЕНОКСИДОВ

B. B. Копылов, A. H. Праведников

Состав продуктов термической и термоокислительной деструкции полифениленоксидов исследовали многие авторы, но полученные результаты противоречивы или неопределены. Кокс с сотр. [1] на серии поликонденсационных полифениленоксидов с молекулярным весом от 800 до 9600 установили, что основная часть продуктов пиролиза полимеров, проводимого при 300–600°, состоит из соединений, летучих при температуре пиролиза, но нелетучих при комнатной температуре. Соединения, летучие при комнатной температуре, составляли не более 4% от общей суммы продуктов; их масс-спектры оказались слишком сложными для расшифровки. Нелетучие остатки после деструкции при 400° сохраняли структуру исходного полимера. Конлей и Альвино [2] обнаружили, что в состав продуктов термической деструкции поли-2,6-диметилфениленоксида (ПФО-2,6) при 300–600° входят 16 химических соединений, три из которых, идентифицированные как алкилзамещенные фенолы и хинон, составляли около 40% от общей суммы летучих продуктов. Масс-спектры летучих продуктов также не удалось расшифровать. Изучение нелетучих остатков после термодеструкции ПФО-2,6 было затруднено переходом полимера в гель-форму. Архер и Бозер [3] исследовали продукты термической и термоокислительной деструкции олигомерных фениленоксидов при 300–400° и показали, что в их состав входит 35–50% мономерных фенолов и бензохинонов, 20–30% диフェнилового эфира, бензофурана и их функциональных, главным образом окси- и оксо-производных, и 15–30% аналогичных тримерных и тетрамерных продуктов. Продукты, летучие при комнатной температуре, представляли собой смесь CO₂ и H₂O в количестве 0,2–0,4 ммоля на 1 г исходного полиэфира.

Изучение состава и свойств летучих и остаточных продуктов и механизма термической деструкции полифениленоксидов, полученных окислительным полисочетанием фенолов, затруднено тем, что в процессе синтеза обрамляющие полимерную цепь алкильные радикалы претерпевают частичное окисление, а образующиеся функциональные группы в процессе термической деструкции вступают в химическое взаимодействие, искажая картину, свойственную самой полифениленоксидной цепи. Так, Лабори-Гарде [4] обнаружила в полифениленоксидах карбоксильные группы. Тсоу [5] и Келлехер [6] предполагали присутствие в полимере перекисных групп, на что указывало повышенное по сравнению с расчетным содержание кислорода в полимере и термореактивность ПФО-2,6. Кроме того, Келлехер [6] обнаружил в ПФО-2,6 следы азота и приписал его химически связанным остаткам пиридина, служившего катализатором полимеризации. Эндерс и др. [7] установили, что в полимере присутствуют также фенольные OH-группы.

Ранее [8, 9] нами было установлено, что инициатором термической деструкции полифениленоксидов, полученных по реакции окислительного сочетания фенолов, служат концевые феноксильные радикалы. Было установлено три источника таких радикалов: а) «живые», оставшиеся после синтеза полимера; б) образовавшиеся в результате распада хиноловых эфиров при 170–300°; в) возникшие при более высокой температуре в результате разрыва полимерной цепи по C—O—C-связи.

При проведении деструкции в окислительных условиях дополнительным источником феноксирадикалов может быть окисление C—H-связей.

Настоящая работа посвящена изучению летучих и остаточных продуктов термической деструкции различных полифениленоксидов, главным образом ПФО-2,6. Чтобы избежать вредного влияния боковых окисленных групп, большую часть исследований проводили на образцах полимеров, синтезированных в инертной атмосфере окислением фенолов избытком оксихлорида меди. Характеристики исходных веществ приведены в [9].

Результаты и их обсуждение

Первая серия опытов включала волюметрические и масс-спектрологические исследования состава газообразных продуктов термодеструкции. Перед съемкой масс-спектров тяжелую фракцию продуктов вымораживали при -65 — -70° , что позволило получить масс-спектры, поддающиеся расшифровке. Волюметрию проводили с помощью манометра Мак-Леода.

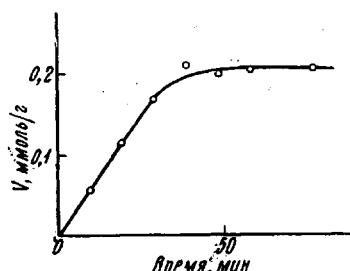


Рис. 1. Изменение объема газов, выделяющихся при термодеструкции ПФО-2,6 при 400°

Элементарного звена полимера на количественный и качественный состав газообразных продуктов показано в табл. 1 и на рис. 2. Типичный масс-спектр приведен на рис. 3. Для сопоставления в табл. 1 включены данные, полученные на модельном соединении — *n*, *n*-гептрафениленгексаоксиде.

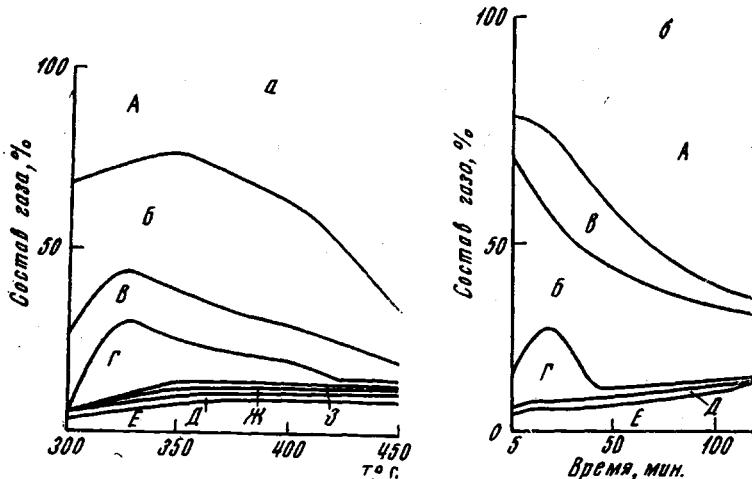


Рис. 2. Температурная (а) и временная (б) зависимости состава газовой смеси, образующейся при термодеструкции ПФО-2,6

А — зона CH_4 ; Б — CO ; В — CO_2 ; Г — CH_3Cl ; Д — C_2H_6 ; Е — H_2 ; Ж — C_3H_8 и З — зона C_3H_2 ; а — продолжительность деструкции 30 мин.; б — температура деструкции 400° .

Анализ данных, представленных на рис. 1—3 и в табл. 1, позволяет считать, что процессы, ведущие к образованию газообразных продуктов при термодеструкции полиариленоксидов, являются побочными и (или) вторичными. Особенно ясно это видно из сопоставления количества газообразных продуктов, выделяющихся из ПФО-2,6 за 50 мин. в вакууме при 400° , равного всего лишь $4,5 \text{ мл}/\text{г}$, и общими весовыми потерями в тех же условиях, составляющими до 50% от исходного веса полимера. Естественно, что изучение продуктов, образующих эти весовые потери, даст боль-

шую информацию о механизме термодеструкции. К сожалению, как отмечалось выше, смесь продуктов, образующихся при этом, очень сложна и пока не поддается разделению и полной идентификации. Поэтому мы ограничились качественным определением основных характеристик с помощью хроматографии, криоскопии и ИК-спектроскопии. В этом случае,

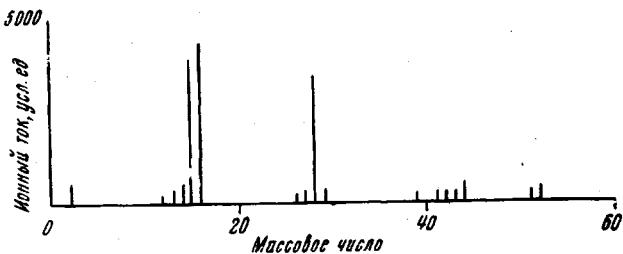


Рис. 3. Масс-спектр газовой смеси, образовавшейся при термодеструкции ПФО-2,6 за 30 мин. при 400°

очевидно, небольшое количество функциональных групп в исходном полимере не могло играть существенной роли, поэтому эксперимент проводили на ПФО-2,6 с $[\eta]$ 0,98 дл/г, полученным окислением ксиленола-2,6 кислородом в пиридине в присутствии однохлористой меди.

Порцию 40 г полимера нагревали в вакууме 10^{-3} мм при 400° в течение 4 час. при непрерывном удалении и сборе летучих продуктов в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Всего собрано 23 г оранжево-красного вязкого масла. Смесь продуктов растворяли в 100 мл бензола и разделяли хроматографией на колонке с Al_2O_3 , длиной 700 мм и диаметром 45 мм при последовательном элюировании *n*-тексаном, бензолом, серным эфиром и метанолом. Выделено 5 фракций, свойства которых после

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термодеструкции различных поликарбонатов в вакууме при 400°

Исходный мономер	Состав смеси газов, %					
	H_2	CO	CO_2	CH_4	CH_3Cl	C_2H_6
Фенол	2,0	42,0	50,0	—	2,0	4,0
<i>o</i> -Крезол	1,5	63,0	7,5	15,0	11,0	2,0
Ксиленол-2,6	8,5	14,5	8,0	52,0	10,0	5,5
α -Нафтол	4,0	16,0	24,5	1,5	2,0	52,0
β -Нафтол	1,5	59,5	22,0	—	17,0	—
<i>n,n</i> -Гептафениленгексаоксид	6,0	81,0	11,0	—	—	2,0

отгонки растворителей сведены в табл. 2. Параллельно из аутеничной смеси выделено около 20% ксилохинона (т. пл. 72–73°), считая на общую смесь продуктов.

Для анализа функциональных групп в продуктах по их ИК-спектрам были избраны полосы поглощения при 1190 – 1240 см^{-1} (Аг–О–Аг-связь), 1500 и 1600 см^{-1} (бензольное кольцо); 1660 – 1680 см^{-1} (карбонильная группа и хиноны) и 3500 – 3600 см^{-1} (гидроксильная группа).

Данные, приведенные в табл. 2, позволяют сделать следующие умозаключения: а) все продукты — ароматические соединения; б) часть продуктов мономерна и представляет собой хиноны и, по-видимому, замещенные фенолы; поскольку средний молекулярный вес продуктов близок к димерному, а мономерные осколки составляют почти треть, можно считать, что остальные продукты димерны и тримерны; в) почти во всех про-

Таблица 2

Характеристика тяжелой фракции летучих продуктов термодеструкции поли-2,6-диметилфениленоксида при 400° в вакууме 10⁻³ мм

Фракция, №	Элюент	Выход		Цвет	Мол. вес	Поглощение в ИК-спектре *, см ⁻¹			
		г	%			1190—1240	1500 и 1600	1660—1680	3500—3600
1	н-Гексан	1,0	4,3	Белый	130	—	++	—	++
2	н-Гексан	6,9	30,0	Желтый	172	++	++	—	++
3	Бензол	4,1	17,9	Желтый	176	++	++	+	++
4	Эфир	5,0	21,7	Коричневый	204	++	++	++	+
5	Метанол	6,0	26,1	Темно-красный	222	+	++	++	+

* ИК-спектры снимали в растворе в абсолютном хлороформе; — нет поглощения; + полоса средней интенсивности; ++ сильная полоса.

дуктах сохраняется связь Ar—O—Ar; г) среди продуктов содержится большое количество соединений с гидроксильной и карбонильными группами.

На основании этих данных можно считать, что выделенные продукты деструкции представляют собой отдельные небольшие участки макромолекул исходного полимера, претерпевшие некоторые химические превращения. Возможно, что в процессе деструкции образовывались и более крупные осколки макромолекул (тетрамеры, пентамеры и т. д.), но они оказались нелетучими в условиях проведения опыта, оставались в зоне нагревания и претерпевали дальнейшее разрушение.

Такое предположение подтверждается тем, что при исследовании нелетучих остатков термодеструкции ПФО-2,6 с мол. весом ~40 000, приготовленного в инертной атмосфере, молекулярный вес нелетучего остатка соответствовал в среднем гексамеру.

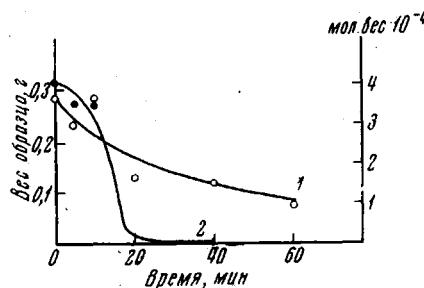


Рис. 4. Изменения веса (1) и молекулярного веса (2) в ходе термодеструкции ПФО-2,6 в растворе при 400°

ампулу запаивали под вакуумом и помещали в печь с температурой 400 ± 3° на 5–100 мин. После термообработки остаток полимера очищали переосаждением н-гексаном из хлороформа, сушили в вакууме до постоянного веса и определяли вязкость в хлороформе при 25°.

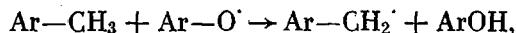
Полученные результаты представлены на рис. 4. Они свидетельствуют о том, что разрушение основной цепи ПФО-2,6 протекает по закону слу-чая. Небольшой индукционный период связан, по-видимому, с предшест-вующей деструкции диссоциацией хиноловых эфиров на феноксиради-калы.

Средний молекулярный вес остатков, полученных на поздних стадиях термодеструкции, равен 700, что соответствует примерно гексамерам и хорошо согласуется с рассмотренными выше закономерностями для лету-чих продуктов деструкции. На начальных стадиях деструкции окраска по-лимера мало отличается от исходной; на поздних — становится темно-коричневой. В ИК-спектрах наблюдаются такие же изменения, как опи-сано выше для летучих продуктов.

Попытка исследовать по той же методике деструкцию ПФО-2,6 с большим молекулярным весом, полученного катализитическим окислением ксиленола-2,6 кислородом, как и следовало ожидать, оказалась неудачной из-за образования гель-фракции.

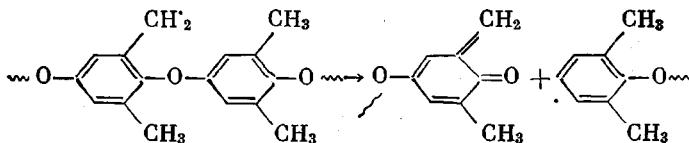
Таким образом, было установлено, что при термической деструкции полиариленоксидов разрушение полимерной цепи протекает по закону случая. Ранее [9] нами было показано, что реакция инициируется концевыми феноксирадикальными группами. Поэтому можно считать, что первый этап деструкции состоит во взаимодействии концевых групп со случайными звеньями цепи.

Известно, что взаимодействие метильных производных ароматических соединений с феноксирадикалами может приводить к образованию фенона и бензильного радикала по схеме:



где Ar — ароматический радикал.

Если при термодеструкции полифениленоксидов также протекает эта реакция, можно предположить, что следующая стадия будет состоять в разрыве эфирной связи, ближайшей к радикальному центру, с образованием о-хинометида и фенильного радикала:



Фенильный радикал способен, подобно феноксирадикалу, вновь оторвать атом водорода от другой метильной группы, генерируя новый бензильный радикал и продолжая кинетическую цепь. Сам он при этом превратится в инертное «хвостовое» звено. Хинометидное звено может оторваться от полимерной цепи и превратиться в замещенный бензохинон. Если же первоначальный радикал образовался из хвостового или достаточно близкого к нему звена, то дальнейшие превращения должны приводить к замещенным фенолам. Тот факт, что, согласно предлагаемой схеме, в ходе развития процесса деструкции число хвостовых звеньев все возрастает, позволяет объяснить большое содержание замещенных фенолов и бензохинонов среди продуктов деструкции, обнаруженнное Конлеем и Альвино [2] и подтвержденное нами.

Характерно, что в предложенной схеме принимают участие радикальные частицы по меньшей мере трех родов: фенокси-, бензил- и фенилрадикалы. Очевидно, этим обстоятельством объясняется описанное ранее [8] изменение формы сигнала ЭПР, вызываемого полифениленоксидами в ходе их термодеструкции.

Предложенная схема хорошо согласуется также с обнаруженным ранее [9] различием в кинетических параметрах начальной стадии процесса термодеструкции полифениленоксидов, полученных окислительным сочетанием фенолов, поликонденсацией галофенолятов или другими путями, и сближением этих параметров при блокировке концевых групп или уменьшении их количества другими методами. Если учесть, что низкомолекулярные продукты деструкции полиариленоксидов даже при небольшом их содержании могут оказывать пластифицирующее действие на полимер, то предложенный механизм деструкции объясняет и улучшение термомеханических свойств полифениленоксидов после обработки их ацилирующими или алкилирующими средствами [10], которые, по-видимому, блокируют концевые группы полимера и предупреждают инициирование его термодеструкции.

Выводы

1. Исследованы летучие и остаточные продукты термической деструкции полиариленоксидов, полученных окислительным сочетанием фенолов. Показано, что количество газообразных продуктов не превышает 0,025 моля на элементарное звено и что их образование связано, по-видимому, с побочными процессами.

2. Основным летучим продуктом в исследованных условиях является смесь моно-, ди- и тримерных фрагментов полимерной цепи, содержащих карбонильные и гидроксильные функциональные группы.

3. Разрушение полимерной цепи протекает по закону случая. Предложена схема, описывающая механизм этого процесса как цепную реакцию с участием фенокси-, бензил- и фенилрадикалов.

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

Поступила в редакцию
30 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Cox, J. Appl. Polymer Sci., 9, 513, 1965.
2. R. T. Conney, W. M. Alvin, Organ. Coat. and Plast. Chem., 25, 149, 1965.
3. W. L. Archer, K. B. Bozler, Industr. and Engng Chem., 5, 145, 1966.
4. P. Laborie-Gardais, Compt. rends., 263, 1352, 1966.
5. K. C. Tsou, J. Appl. Polymer Sci., 3, 2009, 1965.
6. P. G. Kelleher, J. Appl. Polymer Sci., 11, 137, 1967.
7. G. F. Endres, J. Polymer Sci., 58, 593, 1962.
8. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б10, 254, 1968.
9. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 179, 1968.
10. Японск. пат. № 4277/67; Chem. Abstr., 67, 33278h, 1967.

COMPOSITION OF PRODUCTS AND MECHANISM OF POLYARYLENEOXIDES THERMAL DEGRADATION

V. V. Kopylov, A. N. Pravednikov

Summary

Volatile and residual products of thermal degradation of polyaryleneoxides obtained by oxidative coupling of phenol, *o*-cresol, xylenol-2,6, α and β -naphtol have been studied. As shown by volumetry, mass-spectroscopy, chromatography, cryoscopy, infrared spectroscopy and viscosimetry, the amount of H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3Cl and C_2H_6 in volatile products does not exceed 0,025 mole per elementary unit, heavy fraction consists of mixture of mono-di — and trimeric fragments of polymer chain with $—OH$, $C=O$, and quinone groups arisen in course of degradation, unvolatile residue practically does not differ from the initial polymers on the early stages and consists of mixture of oligomeric (in average hexameric) fragments of the chain on the later stages of degradation. Mechanism of random chain breakage at thermal degradation has been postulated and the scheme of the process with participating phenoxy, benzyl and phenyl radicals has been proposed.