

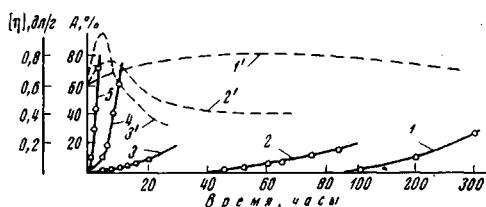
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА

**А. И. Ким, В. И. Диндоин, Л. К. Заржецкая,
Е. Л. Татевосян, Б. И. Юдкин**

Термоокислительную деструкцию (ТОД) поли-2,6-диметилфениленоксида (ПФО) изучали при 100 и 125° [1]. Исследования при более высоких температурах отсутствуют, хотя есть сведения [2] о возможности эксплуатации ПФО при 150° и выше.

Проведение таких исследований представляло интерес, так как это могло дать дополнительные сведения о механизме ТОД, которая согласно

Рис. 1. Кинетика изменения величины гель-фракции A (1–5) и характеристической вязкости растворимой фракции ($1'$ – $5'$) порошка ПФО при 150 (1); 175 (2); 200 (3); 215 (4) и 225° (5)



[1, 3] протекает в направлениях окисления метильных групп, структурирования и разрыва цепи.

Нами изучена кинетика термоокислительной деструкции ПФО при 100–225° и рассмотрен ее механизм.

Результаты и их обсуждение

ПФО получали согласно [4]. Скорость ТОД оценивали по изменению содержания нерастворимой (гель) фракции и характеристической вязкости в хлороформе растворимой фракции порошка ПФО при 25°. Термогравиметрический анализ (ТГА) ПФО

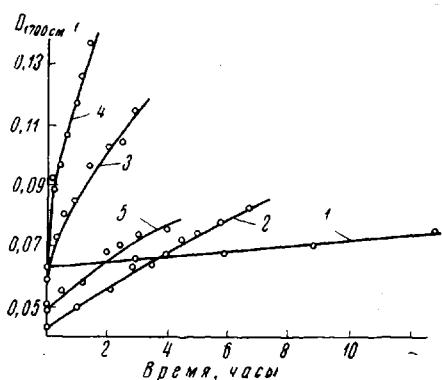


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности полосы 1700 см^{-1} при 175 (1); 200 (2); 215 (3, 5) и 225° (4); 5 – ацетилированный ПФО

в интервале температур 20–600° при скоростях нагревания 1,2; 3,0; 5,0 и 9,0 град/мин проводили на дериватографе. ИК-спектры пленок ПФО (толщина ~10 мкм) снимали на спектрофотометре УР-20. Спектры ЭПР порошка ПФО регистрировали на спектрометре ЭПР РЭ-1301.

Изучение кинетики образования гель-фракции при 150–225° (рис. 1) подтверждает автокаталитический характер ТОД, показанный Майером и Шламой [5]. Расчет величины энергии активации $E_{\text{акт}}$, выполненный по коэффициентам трансформации в диапазоне содержания гель-фракции 0–10%, дает значение 30 ккал/моль. Это хорошо согласуется с $E_{\text{акт}}$, рас-

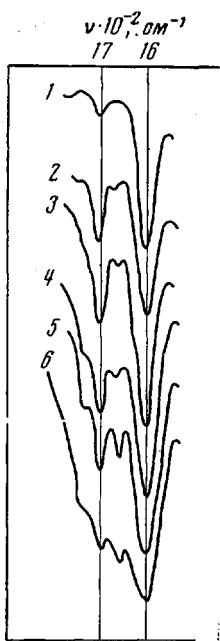


Рис. 3. ИК-спектры ПФО при различных условиях термоокисления на воздухе:

1 — исходный; 2 — 110°, 3,5 часа; 3 — 110°, 5,5 часа; 4 — 150°, 10 суток; 5 — 150°, 40 суток; 6 — 280°, 2,5 часа

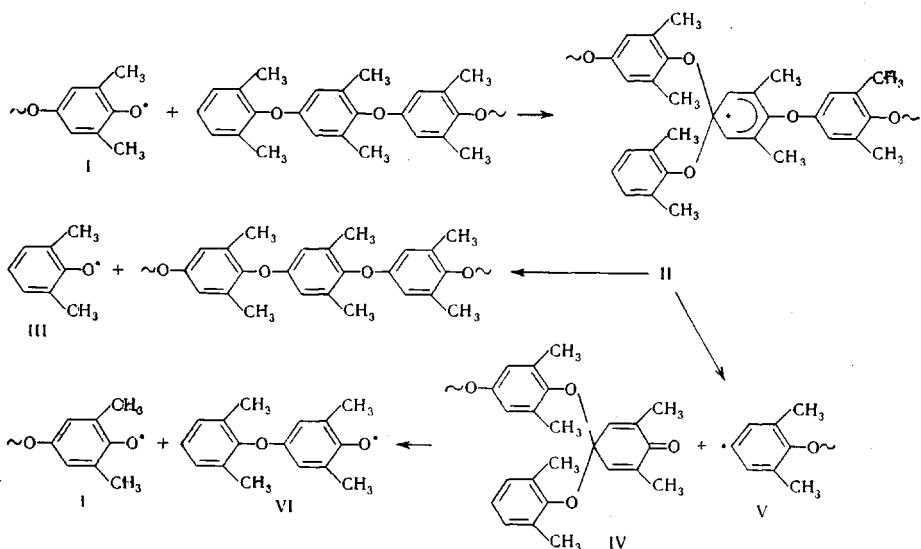
считанной по данным ТГА при разных скоростях нагревания [6] (27 ± 2 ккал/моль) и коэффициентам трансформации кинетических кривых роста интенсивности полосы 1700 cm^{-1} (карбонил COOH-группы) при $175-220^\circ$ (28 ккал/моль).

Близкие значения $E_{акт}$, рассчитанные по скоростям образования гель-фракции (структурообразование) и роста интенсивности полосы 1700 cm^{-1} (окисление боковых групп), свидетельствуют о том, что оба процесса являются параллельными реакциями, протекающими по единому механизму.

Ацетилирование ПФО значительно понижает скорость термоокисления (кривая 5, рис. 2). Это свидетельствует об участии концевых групп в инициировании ТОД, что не согласуется с механизмом ТОД, предложенным в [1, 3]. Как показано одним из авторов [7], концевые группы существуют в основном в виде фенольного гидроксила, и инициирование термоокисления, вероятно, начинается с образования феноксильного радикала при окислении OH-группы.

Далее феноксильный радикал выполняет двойную роль, являясь, с одной стороны, непосредственным инициатором цепного процесса разрыва полимерной цепи, который будет приведен ниже, а с другой — при взаимодействии с метильной группой ПФО дает бензильный радикал. Последний развивает цепной процесс окисления метильных групп и структурирования согласно схемам, приведенным в [1, 3].

Разрыв полимерной цепи, по нашему мнению, протекает по механизму, подобному хинонкетальному равновесию ПФО и олигомера [8]



Феноксильный радикал I при взаимодействии с полимерной цепью образует радикал II, который далее может распадаться с образованием или феноксирадикала другой длины цепи (III) по обычной схеме хинонкетального равновесия [8], или хинонкетала (IV) и радикала V. Хинонкеталь IV, в свою очередь, может распадаться на два феноксирадикала — I и VI.

На более глубоких ступенях ТОД начинается накопление структур хиноидного типа. В ИК-спектре ПФО, подвергнутого длительной термообработке, происходит перераспределение интенсивностей полос 1660 см^{-1} (хиноидный карбонил) и 1700 см^{-1} (карбоксильный карбонил) в сторону более быстрого роста первой (рис. 3).

Известно, что в спектрах ЭПР термообработанного ПФО наблюдается сигнал в виде синглета шириной 5,5 э [9, 10].

Этот сигнал нельзя отнести к поли-2,6-диметилфеноксирадикалам [9], так как последние имеют сверхтонкую структуру [11, 12]. Возникновение сверхтонкой структуры сигнала ЭПР наблюдалось также и нами при облучении полимера УФ-светом. Характерно значительное уменьшение интенсивности сигнала уже через несколько часов после облучения полимера. В спектрах ЭПР ПФО, прогретого при температурах $260-280^\circ$, изменения интенсивности синглета нет.

Одиночный сигнал не может быть связан и с возникновением хиноидных структур, поскольку отсутствует корреляция между интенсивностями сигнала ЭПР и полосы 1660 см^{-1} в ИК-спектре.

Мы считаем, что одиночный сигнал шириной 5,5 э в спектре ЭПР термообработанного ПФО обусловлен возникновением областей с развитой системой сопряжения в результате карбонизации скелета на более поздних стадиях окисления, что наблюдалось при термодеструкции других полимеров [13].

Новосибирский филиал
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kelleher, Z. Gassie, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 137, 1967.
2. Plastics, **30**, 88, 1965.
3. R. Conley, W. Alvino, J. Macromolec. Sci., **A1**, 81, 1967.
4. Авт. свид. 214801, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 30.
5. J. Majer, Z. Slama, Chem. Průmysl, **19**, 368, 1969.
6. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 157.
7. В. И. Диндорин, Л. В. Гончаров, И. С. Филатов, Б. И. Юдин, Высокомолек. соед., **B15**, № 9, 1973.
8. D. White, Polymer Preprints, **9**, 663, 1968; РЖХим, 1969, 19C267.
9. В. В. Копылов, А. В. Праведников, Высокомолек. соед., **B10**, 254, 1968.
10. В. И. Диндорин, Ю. Г. Гладкий, И. С. Филатов, Высокомолек. соед., **B13**, 220, 1971.
11. M. Symons, J. Jandell, J. Chem. Soc., A, 1970, 1955.
12. A. Revillon, P. Connble, R. Spits, Compt. rend., **270**, 791, 1970.
13. Р. Б. Вирник, Ю. А. Ершов, Н. М. Фрунзе, Р. М. Лившиц, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A12**, 1388, 2279, 1970.