

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА

*В. И. Диндойн, Л. В. Гончаров, А. М. Ким,
И. С. Филатов*

Изучение термодеструкции (ТД) полифениленоксида (ПФО) в области температур переработки полимера ($260\text{--}330^\circ$) затруднено из-за малых скоростей реакции ТД при этих температурах.

В настоящей работе благодаря использованию высокочувствительных спектральных методов удалось показать важную роль окислительных процессов, протекающих при относительно низких температурах ТД ПФО.

Экспериментальная часть

Поли-2,6-диметил-1,4-фениленовый эфир получали в присутствии катализитической системы формиат меди — пиридин [1]. Молекулярный вес ПФО, определенный согласно [2], составлял $15\,000\text{--}25\,000$. Для выяснения роли концевых групп ОН при ТД ПФО эти группы блокировали ацетилированием полимера [3].

ТД ПФО проводили в вакууме при давлении 10^{-3} тор. Гель-фракция при выбранных условиях деструкции отсутствовала.

ИК-спектры ПФО регистрировали на спектрофотометре UR-20 после растворения полимера в CCl_4 [4], а масс-спектрометры — на масс-спектрометре MX-1303.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, в ИК-спектре ПФО наблюдается узкая полоса поглощения при 3615 cm^{-1} , обусловленная наличием в полимере концевых (фенольных) групп ОН [7]. В спектре ацетилированного полимера

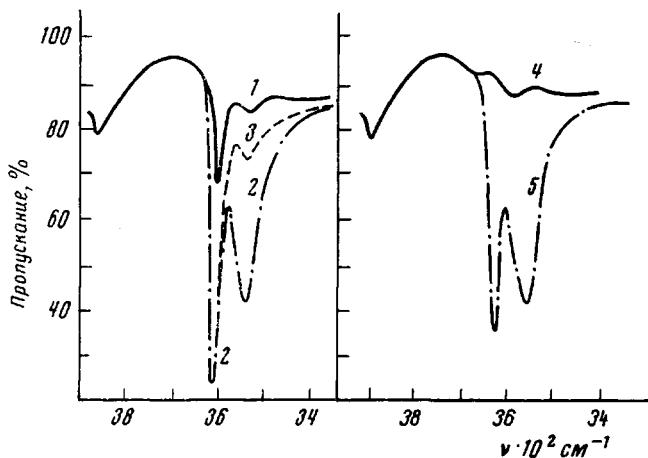
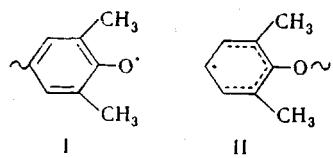
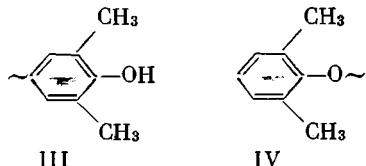


Рис. 1. ИК-спектры ПФО в растворе (1); то же после прогрева в вакууме при 270° (32 часа) (2); ПФО после последующего растворения термообработанного образца в CHCl_3 и выдерживания раствора в течение 15 час. при 50° (3); ацетилированный ПФО (4); то же после прогрева в вакууме 270° (32 часа) (5)

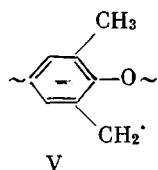
эта полоса отсутствует (рис. 1, кривая 4). При прогревании ПФО в вакууме интенсивность полосы при 3615 cm^{-1} возрастает (рис. 1, кривая 2). Согласно существующим в настоящее время представлениям [5, 6], одним из направлений ТД ПФО является разрыв полимерных цепей с возникновением феноксильного (I) и фенильного (II) радикалов.



Эти радикалы отщепляют водород от соседних групп CH_3 полимерной цепи; при этом образуются концевые группы



и бензильные радикалы



Как видно из рис. 2, в начале ТД скорость возникновения концевых групп OH максимальна. При этом, как показало масс-спектрометрическое исследование, максимальной является и скорость образования летучих продуктов (CO_2 , H_2O , метанол, CO).

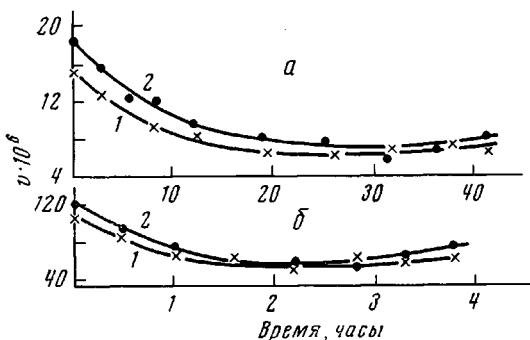


Рис. 2. Изменение числа OH -групп, образующихся в минуту в расчете на мономерное звено v от времени ТД ПФО при 270° (а) и 300° (б) для ацетилированного (1) и неацетилированного (2)

Максимальные скорости разрыва полимерных цепей и выделения летучих продуктов в начале ТД могут вызываться разложением остатков катализатора в полимере — формиата меди, активацией процесса промежуточными продуктами, возникающими при разложении катализатора, и т. д. Поэтому лишь после того, как величина скорости накопления концевых групп OH падает до постоянного значения (рис. 2), она характеризует ТД «незагрязненного» полимера. При этом v становится примерно одинаковой для ацетилированного и неацетилированного полимера (в пределах $\pm 20\%$).

Следовательно, в отличие от термоокислительной деструкции ПФО [8] концевые группы OH при прогревании полимера в вакууме не активизируют разрывы полимерных цепей.

Из рис. 1 видно, что в ИК-спектре термообработанного ПФО наряду с узкой полосой поглощения 3615 cm^{-1} появляется более широкая полоса поглощения при 3560 cm^{-1} . Интенсивность ее уменьшается при хранении растворов ПФО (рис. 1, кривая 3). Возможно, что полоса поглощения

при 3560 см^{-1} обусловлена возникновением гидроперекисных групп в обрамлении макромолекул при ТД ПФО. С таким предположением согласуется частотное положение этой полосы поглощения [8] и положительный результат качественного анализа на присутствие гидроперекисей [9].

Окисление боковых групп CH_3 при ТД ПФО подтверждается также выделением примерно с постоянной скоростью CO_2 , CO , метанола в области постоянных скоростей образования групп OH . Ниже приведены скорости выделения летучих продуктов при 300° после 2 час. предварительного прогрева ПФО, полученные на основании масс-спектрометрических данных.

Соединение	CO_2	CO	H_2O	CH_3OH	CH_4	$2,6\text{-диметил-фенол}$
Скорость, мк.моль/г.мин	0,24	0,11	0,15	0,07	0,08	0,03

В области постоянных скоростей роста концентрации групп OH окисление групп CH_3 ПФО должно осуществляться главным образом при участии кислорода эфирных связей, разрыв которых при этом активируется, по-видимому, бензильным радикалом $\dot{\text{V}}$.

Область постоянных значений скоростей образования групп OH и летучих продуктов при данной температуре соответствует индукционному периоду процесса ТД ПФО. По окончании индукционного периода наблюдается ускорение роста концентрации фенольных групп OH (полоса при 3615 см^{-1}) и падение величины отношения оптических плотностей полос 3560 и 3615 см^{-1} , а также уменьшение относительной концентрации CO_2 в летучих продуктах ТД ПФО.

Накопление химически активных групп при ТД ПФО объясняет экспериментально наблюдаемый «взрывной» характер ТД после индукционного периода [10, 11], резкое повышение термостойкости полифениленоксида, не содержащего групп CH_3 в обрамлении [12], и т. д.

Поступила в редакцию
15 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 214801, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 12.
2. C. D. Staffin, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
3. Пат. США 375228, 1968; Chem. Abstrs., 62, 115390, 1968.
4. В. И. Диндоин, Л. В. Гончаров, И. С. Филатов, Б. И. Юдкин, Пласт. массы, 1973, № 1, 66.
5. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 849, 1969.
6. J. Kalka, Ber. Dtsch. keram. Ges., 48, 157, 1971.
7. В. И. Диндоин, Л. В. Гончаров, И. С. Филатов, Б. И. Юдкин, Высокомолек. соед., B15, 662, 1973.
8. Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969.
9. Ф. Файгль, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, 1962, стр. 673.
10. A. Tkac, J. Antalik, International Conference on Chemistry of Transformation of Polimer., Bratislava, 1971.
11. A. Factor, J. Polymer Sci., 7, A-1, 363, 1969.
12. G. F. L. Ehlers, K. R. Tisch, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2931, 1969.