

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 179, 627, 1968.
2. А. А. Петров, М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, № 3, 468.
3. И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. П. Иванов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, № 4, 857.
4. А. Б. Соловьева, В. А. Жорин, Л. А. Криницкая, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич. 1977, № 5, 1161.
5. А. А. Жаров, Н. П. Чистотина, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 229.
6. В. А. Жорин, Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
7. А. Б. Соловьева, В. А. Жорин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 240, 125, 1978.
8. В. А. Жорин, Ю. В. Луизо, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, 2677, 1976.
9. G. Adler, J. Petropoulos, J. Phys. Chem., 69, 3712, 1965.
10. В. А. Жорин, А. Ю. Шаулов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B19, 841, 1977.

УДК 541.64:547.561

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА

**Хлебников Б. М., Юдкин Б. И.**

Систематические сведения о механизме появления окисленных групп в цепи полифениленоксида (ПФО) в процессе окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола и влиянии их на термостабильность полимера практически отсутствуют.

В настоящей работе на основании результатов проведенных исследований предложен механизм появления окисленных групп в цепи указанного полимера.

Исследовали 2,6-диметилфенол фирмы «Aldrich Chemical Co» с содержанием основного вещества 99,7%. Катализатором служили соли меди квалификации ч.д.а. Пиридин осушали щелочью и перегоняли в присутствии окиси кальция (т. кип. 115°). Метиловый спирт и толуол использовали квалификации ч.д.а.

Реакцию проводили в ампулах с рубашкой, установленных на встраиваемом устройстве. Полимер после реакции высаждали подкисленным метанолом, фильтровали, промывали ацетоном в аппарате Сокслетта и сушили в вакууме при 100° в течение двух суток.

Характеристическую вязкость растворов полимера в бензole определяли при 25° по методике работы [1]. Для определения индекса расплава использовали прибор ИИРТ-1. Турбидиметрическое титрование проводили по методике работы [2]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

В ранних исследованиях [3] отмечали присутствие в ПФО карбонильных групп различной природы. Полосы поглощения в области 1650–1750 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах ПФО (рис. 1) могут свидетельствовать о наличии в полимере альдегидных, карбоксильных и хиноидных групп [3, 4].

Увеличение концентрации этих групп в полимере (рис. 2, а) приводит к уменьшению термостабильности ПФО в процессе переработки. Индекс

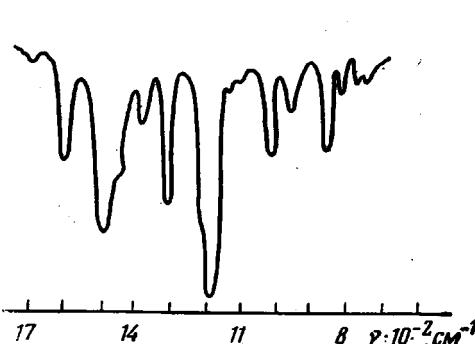


Рис. 1

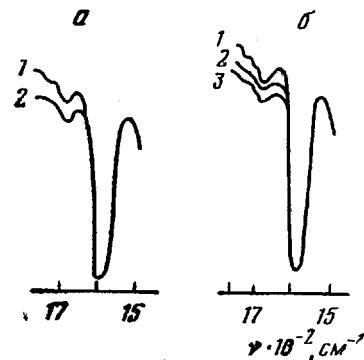


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектр ПФО, полученного при использовании в качестве катализатора формиата меди в среде пиридин — метанол — толуол

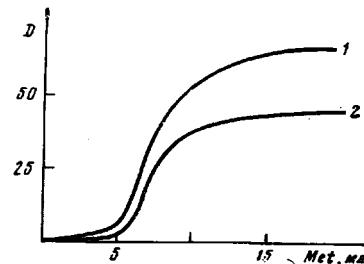
Концентрация формиата меди 0,025 моль/л, концентрация 2,6-диметилфенола 0,5 моль/л, температура синтеза 30°, давление кислорода 0,5 ати, объемное соотношение пиридин : метанол : толуол = 2 : 3 : 5

Рис. 2. Полосы поглощения в области 1500—1800  $\text{cm}^{-1}$ :

*a* — образцы ПФО с различным содержанием карбонильных групп, полученные в отсутствие щелочи с индексом расплава 3,06 и  $[\eta]=0,45$  (1), с индексом расплава 0,78 и  $[\eta]=0,39$  (2);  
*b* — образцы ПФО, полученные в присутствии добавок щелочи (условия синтеза даны в подпункте к рис. 1) при мольном соотношении  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 : \text{KOH} = 2 : 1$  (1), 1 : 1 (2) и 1 : 2 (3);  
 $[\eta]$  — характеристическая вязкость раствора ПФО в бензole при 20°

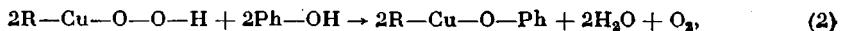
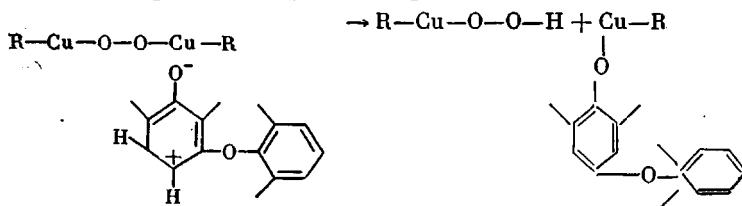
Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПФО с различным содержанием карбонильных групп:

*D* — оптическая плотность; *Met* — количество осадителя (метанола), добавляемое в 25 мл 0,01%-ного раствора ПФО в хлороформе (номера кривых соответствуют номерам образцов на рис. 2, *a*)



расплава полимера с повышением содержания окисленных групп меньше, несмотря на более низкую молекулярную массу и более широкое молекулярно-массовое распределение (рис. 3). Индекс расплава нестабилен во времени, уменьшаясь в процессе определения со скоростью 3%/мин, что свидетельствует о процессах спшивания, происходящих в расплаве ПФО с повышенным содержанием окисленных групп.

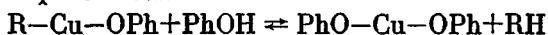
Новые представления о механизме окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола [5] позволяют сделать предположения относительно механизма образования окисленных групп в ПФО. По предложенному механизму окислительной поликонденсации в заключительной стадии катализитического цикла происходит распад пероксо-комплекса



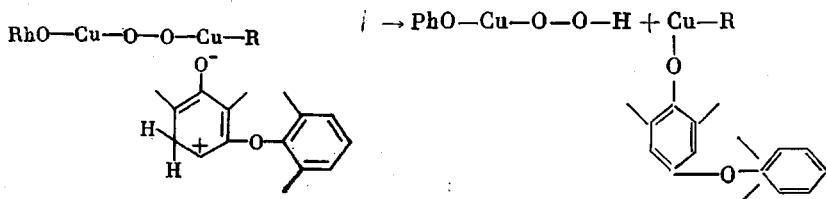
где R — кислотный остаток, PhOH — 2,6-диметилфенол.

В начальной стадии реакции, когда концентрация мономера велика, в некоторых случаях возможно замещение в комплексе меди кислотного

остатка на второй фенокси-ион

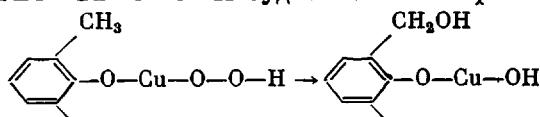


В дальнейшем, когда комплекс, содержащий два фенокси-иона, примет участие в катализическом превращении мономера в полимер, в результате взаимодействия с комплексом, содержащим один фенокси-ион, на заключительном этапе катализа получится комплекс, включающий в себя фенокси-ион и перокси-ион

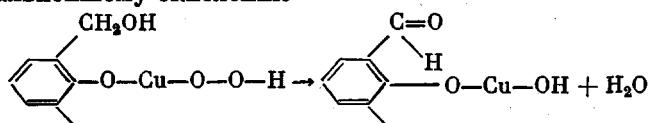


Как известно [6], пероксиды меди используют для окисления фенолов вплоть до образования хинонов. Механизм окисления предусматривает координацию на ионе меди фенокси-иона и перокси-иона.

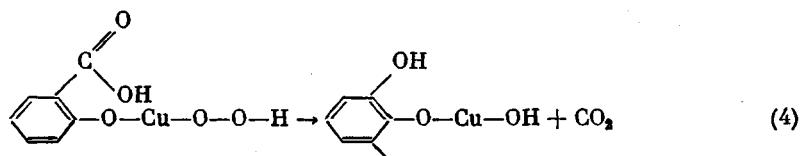
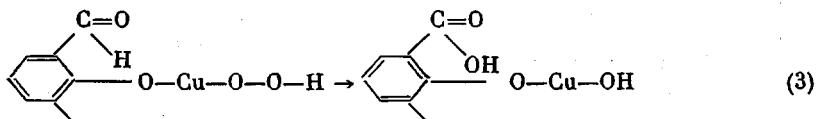
Поэтому следует ожидать, что следующим этапом вслед за образованием соединения  $PhO-Cu-O-O-H$  будет окисление фенокси-иона



Поскольку фенолы с полярными заместителями вступают в реакцию окислительной поликонденсации труднее, чем 2,6-диметилфенол, то включение следующего каталитического цикла образуется комплекс, включающий окисленный фенокси-ион и перокси-ион, причем фенокси-ион подвергается дальнейшему окислению

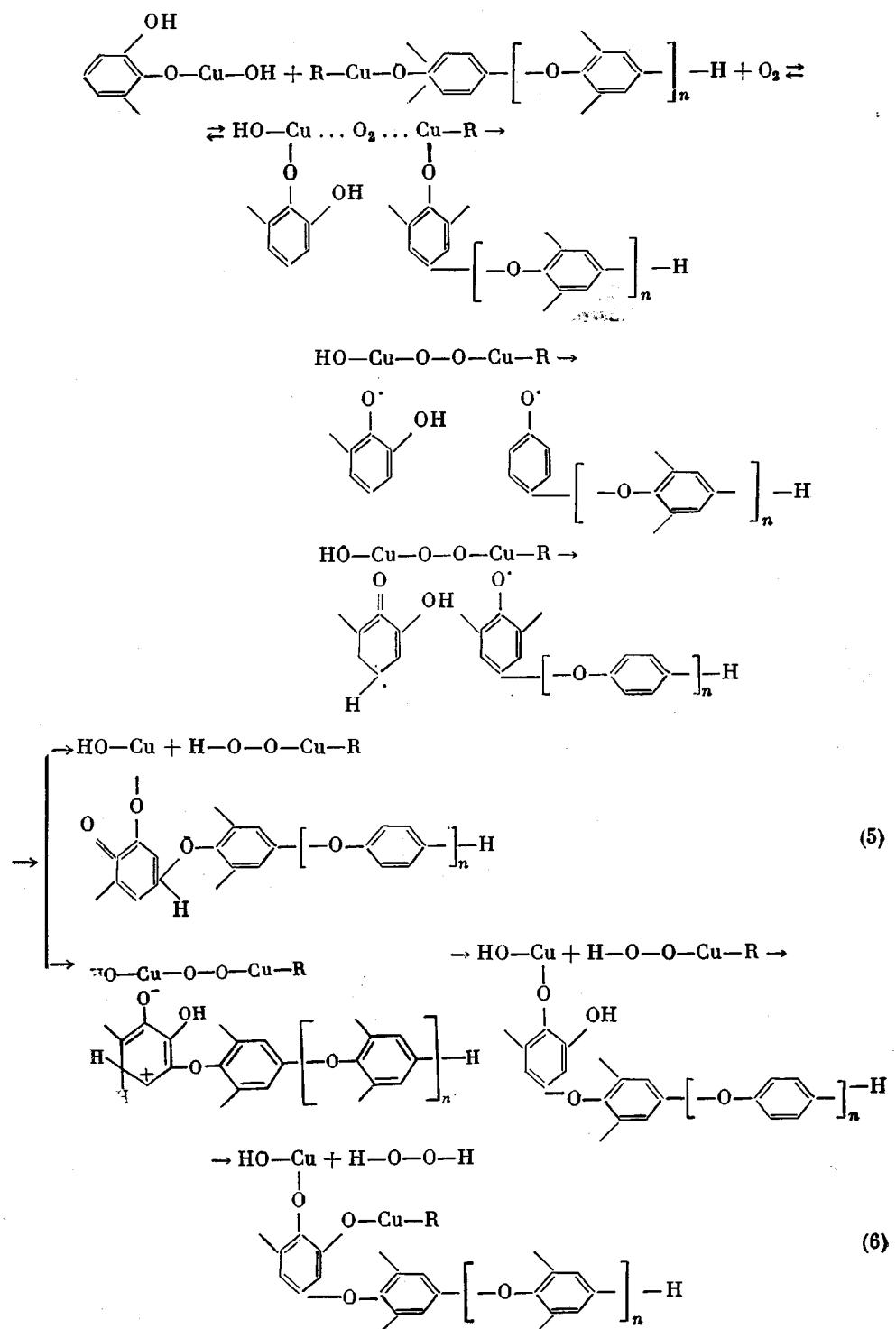


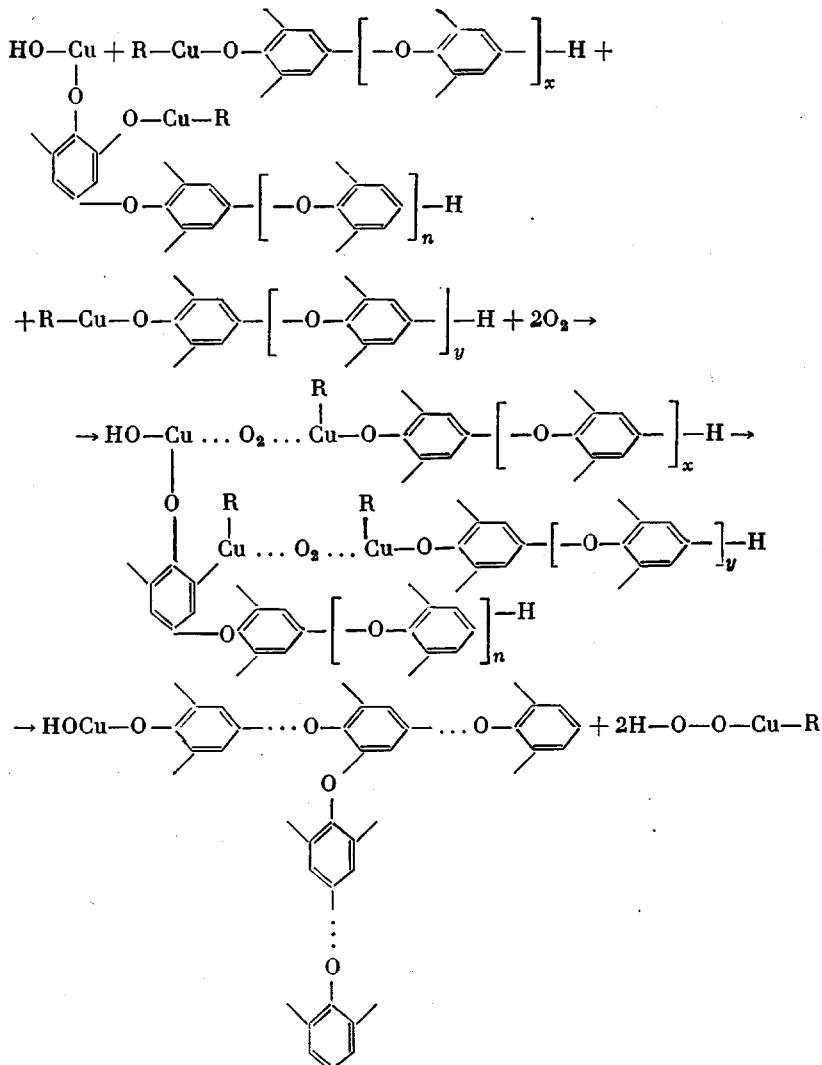
В результате последующих каталитических циклов будет происходить более глубокое окисление



После израсходования мономера, когда по мере роста цепи активность макроионов уменьшается [5] и становится сравнимой с активностью окисленных фенокси-ионов, происходит взаимодействие макроионов с окисленными фенокси-ионами по известному механизму [5], в результате которого окисленные звенья входят в цепь полимера. При этом в результате перераспределения звеньев в процессе окислительной поликонденсации звено с окисленной группой может оказаться в различных местах по длине цепи.

Если во взаимодействие с макроионами вступит фенокси-ион, у которого метильная группа окислена до гидроксила, то возможны два варианта: или в цепь войдет звено с хиноидной группой, или же произойдет разветвление цепи в результате взаимодействия катализатора с гидроксилом





Введение в реакционную смесь щелочи, способствующей образованию двузамещенного феноксида меди, приводит к увеличению концентрации окисленных групп в полимере (рис. 2, б). При содержании щелочи в количествах, достаточных для образования гидроокиси меди, получается неплавкий полимер с интенсивным желтым окрашиванием, свидетельствующим о значительном содержании хиноидных групп.

Проведение окислительной поликонденсации в присутствии гидроокисей щелочных и щелочно-земельных металлов используется для получения термореактивного ПФО [7]. Аналогичный эффект вызывают добавки в полимер тетраметилдифенохинона [8] — продукта конденсации 2,6-диметилфенола по связи C—C.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что наиболее вероятной причиной появления в полимере окисленных групп и понижения его термостабильности является окисление метильных групп мономера за счет частичного образования двузамещенных феноксидов меди на начальных стадиях реакции.

Новосибирский филиал  
Кемеровского научно-производственного  
объединения «Карболит»

Поступила в редакцию  
15 VI 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Staffin, C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3672, 1960.
2. Б. М. Хлебников, Б. И. Юдкин, В. Т. Бажин, Пласт. массы, 10, 75, 1972.
3. G. F. Endres, J. J. Kwiatak, J. Polymer Sci., 57, 593, 1962.
4. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 90.
5. Б. М. Хлебников, Б. И. Юдкин, Высокомолек. соед., A18, 528, 1976.
6. Л. В. Горбунова, О. Н. Ефимов, В. В. Карпов, Г. А. Разуваев, В. Б. Турчанинов, М. Л. Хибекель, В сб. Механизм и кинетика ферментативного катализа, «Наука», 1964, 227.
7. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Авт. свид. 267074, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 12.
8. Б. И. Юдкин, Б. М. Хлебников, М. М. Тарноруцкий, К. Н. Олейникова, Е. Н. Васильева, С. А. Березина, Л. В. Решетова, И. С. Филатов, Б. П. Русов, А. М. Ким, Е. Л. Татевосян, Авт. свид. 271001, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 17.