

УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ПРЕССОВАНИЯ ФОРПОЛИФЕНИЛЕНА НА ОСНОВЕ
4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛОКСИДА**

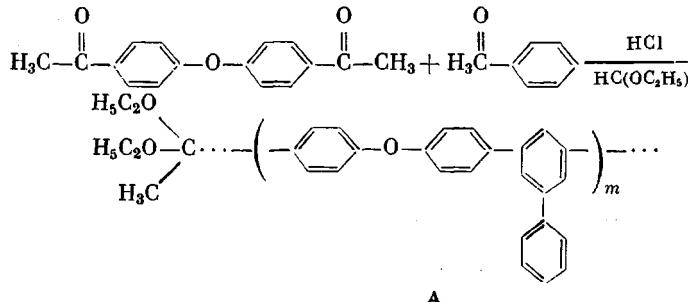
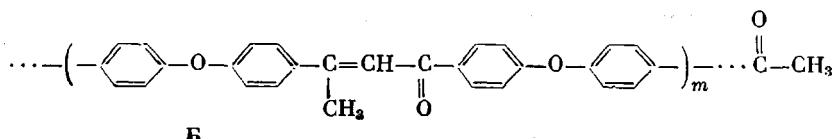
*Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П.,
Бекаури В. Н., Комарова Л. И., Трохова С. Ш.,
Дворникова Р. А., Тепляков М. М.*

Исследовано компрессионное прессование форполифенилена на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида. Установлено, что при формировании структуры полимера фениленового типа протекают два основных процесса. При 250–300° происходят реакции за счет превращения кетальных и ацетильных концевых групп в дипнионовые фрагменты, что приводит к образованию полимера с частично спицой структурой. При высокотемпературном прессовании (450°) наблюдаются дальнейшие превращения ацетильных и дипнионовых группировок за счет циклополиконденсации, а также дигидрирование и дифенилирование, способствующие формированию трехмерных структур полифениленового типа.

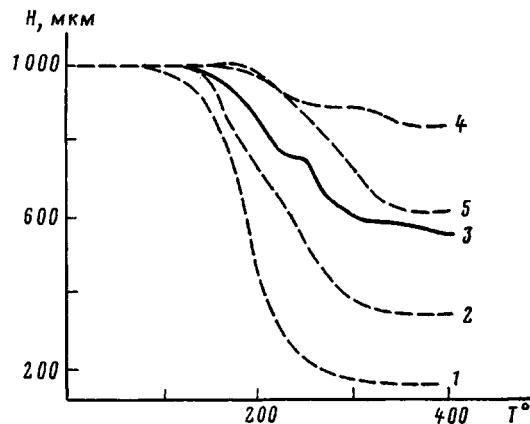
Значительный интерес к синтезу и исследованию структуры и свойств полифениленов обусловлен их высокой термической устойчивостью [1]. Широкие возможности для получения новых материалов на основе полифениленов создают разработанные способы синтеза форполифениленов (ацефенов), которые способны при высокой температуре переходить в полимеры трехмерной структуры [2]. Однако переработка форполифениленов в изделия практически не исследована.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние температуры на формирование структуры и свойств полифенилена в условиях компрессионного прессования.

Форполифенилен (ацефен-1) был синтезирован из диацетилдифенилоксида и ацетофенона в присутствии хлористого водорода и этилортотормиата [2]

**A****B**

Основной структурной единицей образующегося разнозвенного полимера, образовавшегося в результате тримеризационной поликонденсации, являются фениленовые фрагменты А. Наряду с ними образуются β -метилхалкновые (дипноновые) фрагменты Б [1]. Отношение $m : n \sim 2 : 1$ [3]. Молекулярная масса M_n форполифенилена, определенная эбулиоскопией, составляет ~ 5000 . ИК-спектроскопический анализ форполимера свидетельствует о том, что в нем (в отличие от установленного ранее [2]) наряду с концевыми ацетильными группами (1675 см^{-1}) имеются также кетальные ($1060, 1070, 1120 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено, вероятно, реакцией полициклоконденсации в присутствии этилортоФормиата и неполным гидролизом в процессе выделения форполифенилена. При хроматографическом анализе форполифенилена установлено наличие в его составе до 1–2% низкомолекулярной спирто-



Влияние температуры прессования на теплостойкость полимера полифениленового типа: 1 – исходный форполифенилен, 2–4 – прессованный при 250 (2), 300 (3) и 450° (4); 5 – экстрагированный форполифенилен, отпрессованный при 450°

растворимой фракции, содержащей продукты типа кеталей диацетилди-фенилоксида и ацетофенона.

Предварительные опыты показали, что при температурах прессования форполифенилена при 150–200° структурирование полимера не происходит. Для определения возможных температур переработки были исследованы продукты, выделяющиеся из форполифенилена при пиролизе его в аргоне в интервале температур от 300 до 450°. Как видно из табл. 1, при пиролизе, начиная с 200–300°, происходит выделение таких продуктов, как вода, метан, этан, этилен, двуокись углерода, этиловый спирт. При 400° начинает выделяться водород. В связи с этим для дальнейших исследований нами были выбраны температуры прессования форполифениленов 250, 300 и 450°.

Таблица 1

Пиролиз форполифенилена в аргоне

T, °	Количество летучих $N \cdot 10^7$, моль/осново-моль					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ O	CO ₂
300	–	0,02	1,34	0,51	8,0	0,22
330	–	0,25	2,10	1,60	10,1	0,5
360	–	0,70	3,51	5,40	25,1	0,8
400	1,37	1,40	4,08	6,88	28,3	1,1

Примечание. Во всех опытах выделяется этиловый спирт.

Таблица 2

Влияние температуры прессования на свойства полифенилена

Условия прессования полифенилена	Золь-фракция, %	Плотность, г/см ³	Ударная вязкость, кг·см/см ²	M_n золь-фракции
Исходный форполифенилен	100	1,22	—	5000
250°	29–34	1,22	1,0	5800
300°	16–18	1,21	3,5	14 200
450°	5–8	1,17	1,5	7700

Таблица 3

Влияние температуры прессования на элементный состав полимера фениленового типа

Условия прессования	Элементный состав, %			Отношение С : Н
	С	Н	зола	
<u>Найдено</u>				
Исходный форполифенилен	85,94	4,92	Нет	1,45
300°	85,42	4,84	»	1,48
450°	85,51	4,62	»	1,54
<u>Вычислено</u>				
Фрагмент А	90,5	4,4	—	1,72
Фрагмент Б	83,5	6,95	—	1,00
A : B = 2 : 1	88,5	5,6	—	1,48

Таблица 4

Влияние температуры прессования на количество карбонильных групп в ацетильных (1675 см^{-1}) и дипноновых (1655 см^{-1}) фрагментах

Группировка	Частота, см ⁻¹	$D_V (\text{C=O})/D_{1170}$			
		исходный форполифенилен	полимер после прессования при		
			250°	300°	450°
Дипноновая	1655	0,25	0,28	0,28	0,10
Ацетильная	1675	0,18	0,25	0,26	0,14
Дипноновая	—	1,4	1,1	1,0	0,7
Ацетильная					

Влияние температуры прессования на теплостойкость полимеров можно видеть на рисунке. Форполимер имеет температуру размягчения 140–150°, деформируется на 80% при 300° и полностью растворяется в хлороформе. У образцов, отпрессованных при 250 и 300°, $T_{\text{размягч}}$ незначительно отличается от форполифенилена, однако заметно (до 65 и 50% соответственно) понижается их деформируемость при 300–400°. Образец, отпрессованный при 450°, отличается большей теплостойкостью ($T_{\text{размягч}} = 200^\circ$) и имеет область высокозластичности в интервале температур 240–300°.

При прессовании в полимерах происходит образование сплошной структуры (табл. 2). Выход гель-фракции в образцах, отпрессованных при 250°, составил 65%, а при 300° – 84%. Плотность полимеров, отпрессованных в

Таблица 5

Интенсивности (Σ_{28} , %) основных пиков ионов в масс-спектрах полифенилена, отпрессованного при различных температурах
(Температура съемки 200° (а) и 500° (б))

m/z	Исходный форполи-фенилен		Полимеры, отпрессованные при					
			250°		300°		450°	
	а	б	а	б	а	б	а	б
105	6,2	6,5	1,5	14,5	3,6	11,0	3,2	2,4
94	1,0	1,0	0,7	0,8	0,6	0,8	0,7	0,6
93	1,1	1,6	1,3	1,0	1,5	1,7	1,3	1,0
91	2,0	5,5	1,5	5,5	2,5	3,5	1,6	5,7
78	1,4	4,6	1,0	4,5	1,3	3,5	1,0	5,0
77	6,6	10,0	3,0	10,0	3,0	11,0	4,5	18,4
45	12,5	5,5	12,3	5,0	8,5	5,2	6,6	4,2
31	16,7	4,5	15,5	3,0	12,6	4,5	4,2	3,5
28	16,4	19,2	21,0	16,5	28,0	24,0	24,0	1,9

этих условиях, незначительно отличается от плотности исходного форполифенилена, а физико-механические свойства (ударная вязкость) оптимальны у образцов, отпрессованных при 300°. Высокотемпературное прессование (450°) приводит к значительным изменениям свойств полученных образцов: снижению плотности, ударной вязкости и растворимости.

Об изменениях в химической структуре полифениленов, полученных при разных температурах прессования, свидетельствуют данные элементного, ИК-спектроскопического и масс-спектрометрического анализа. Как видно из табл. 3, при повышении температуры переработки от 250° до 450° происходит увеличение отношения С : Н от 1,45 до 1,55. Теоретическое значение С : Н для фрагмента А составляет 1,72, для фрагмента Б – 1,0. При соотношении в форполимере фрагментов А : Б = 2 : 1 отношение С : Н должно составлять 1,48, что совпадает со значением С : Н в образце после прессования при 300°. В результате прессования при 450° происходит увеличение этого соотношения до 1,54, что может свидетельствовать об изменениях структуры полимера. Определение содержания ацетильных групп (1675 см^{-1}) и дипноевых фрагментов (1655 см^{-1}) методом ИК-спектроскопии показало (табл. 4), что прессование при 250–300° приводит к увеличению количества дипноевых фрагментов и ацетильных групп по сравнению с исходным форполимером. При повышении температуры прессования до 450° в полученных образцах значительно уменьшается количество дипноевых фрагментов (в ~2 раза) и ацетильных групп.

В связи со сложным фракционным составом форполифенилена исследование термической деструкции в камере масс-спектрометра проводили при двух температурах: 200° (разложение низкомолекулярной фракции) и 500° (деструкция термостойкой части полимера). Основными продуктами деструкции форполифенилена, определенными методом масс-спектрометрии (табл. 5) при температуре сканирования 200°, являются m/z 105 (C_6H_5CO)⁺, m/z 45 (C_2H_5O)⁺, m/z 31 (CH_3O)⁺. При температуре сканирования 500° помимо продукта m/z 105, продолжающего оставаться основным, усиливается выделение продуктов с m/z 77 (фенил-радикал), 78 (бензол), 91 (толуол), 170 (дифенилоксид) и происходит уменьшение количества продукта с m/z 45 (C_2H_5O)⁺. У образцов, отпрессованных при 250 и 300°, содержание выделившихся продуктов с m/z 105, 77, 45 и 31 значительно меньше, чем у форполимера.

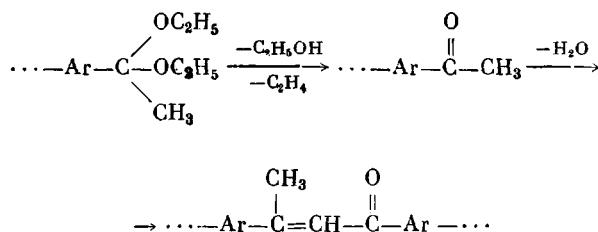
Исследование продуктов, выделяющихся в камере масс-спектрометра при температуре сканирования 200° из образца, отпрессованного при 450°, показало значительное снижение величины полного ионного тока, однако соотношение между выделяющимися продуктами сохраняется в

Таблица 6
Пиролиз полифенилена, отпрессованного при 450°

Температура пиролиза, °С	Количество летучих $N \cdot 10^7$, моль/осново-моль					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	CO ₂
300	—	—	—	—	—	—
330	—	—	—	—	Следы	Следы
360	0,16	—	—	—	10,8	0,11
400	0,2	Следы	—	—	9,1	0,22

основном тем же, что и у образцов, отпрессованных при более низкой температуре (300°). При температуре сканирования 500° у отпрессованных при 250–300° образцов наблюдается по сравнению с форполифениленом относительное увеличение в масс-спектре пика с m/z 105 (с 6,5 до 14–11%), что также может свидетельствовать об обогащении их структуры ацетильными группами и дипноновыми фрагментами. Заметные изменения происходят в масс-спектре образца, отпрессованного при 450°. Он характеризуется понижением (с 6,5 до 2,4%) пика с m/z 105 и увеличением с 10 до 18,4% пика с m/z 77. В масс-спектре наблюдается также некоторое понижение интенсивности пиков с m/z 45 и 31.

Полученные результаты и анализ литературных данных свидетельствуют о том, что в процессе прессования при 250–300° протекают в основном реакции по концевым кетальным и ацетильным группам, сопровождающиеся выделением этилового спирта, этилена, воды по схеме

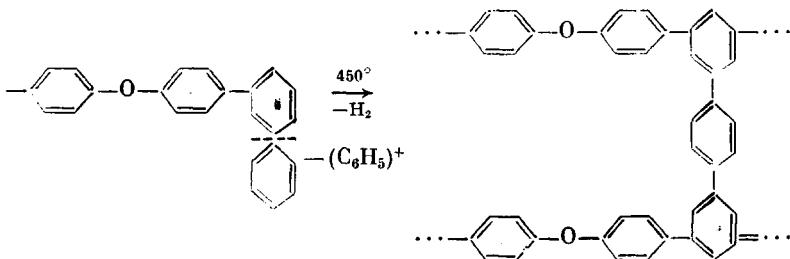


Образование дипноновых группировок вследствие кротоновой конденсации может приводить к возникновению поперечных связей и к возрастанию ММ полимера.

Формирование поперечных связей в процессе прессования при 300° за счет кетальных концевых групп подтверждается понижением количества C₂H₅O⁺ (m/z 45), выделяющегося в процессе масс-спектрального анализа при низкой (200°) и увеличением количества C₆H₅CO⁺ (m/z 105) при высокой (500°) температуре сканирования. Данные масс-спектрального анализа свидетельствуют о существенном вкладе низкомолекулярных продуктов при низкотемпературном (250–300°) прессовании форполифенилена. Удаление их из форполифенилена экстракцией спиртом приводит к понижению теплостойкости форполифенилена (рисунок, кривая 5), что обусловлено увеличением количества золь-фракции (22–24% вместо 16–18% у неэкстрагированного). Вероятно, низкомолекулярные продукты, содержащие кетальные группы, играют роль своеобразных спивающих агентов.

Прессование при 450° вносит существенные изменения в свойства полимера. Данные золь-гель-, элементного, ИК-, масс-спектрального и хроматографического анализов и термомеханические свойства показывают, что в нем в значительной степени происходит уменьшение содержания не только концевых ацетильных групп, но и дипноновых фрагментов, принадлежащих структуре основного звена форполифенилена. Это приводит к повышению отношения С : Н в отпрессованном полимере выше теоретического.

Появление водорода при 400° и увеличение интенсивности пика иона $(C_6H_5)^+$ позволяет предположить возможность образования поперечных связей при температуре прессования 450° за счет дегидрирования и дифенилирования, которые можно представить, например, следующей схемой:



В результате в образце, отпрессованном при 450° , формируется более теплостойкая структура. При пиролизе этого полимера наблюдается выделение водорода при 300° (табл. 6), что может свидетельствовать о сложном составе материала, образующегося при высокотемпературном (450°) прессовании и, как показывает масс-спектральный анализ, о сохранении в его структуре незначительных количеств низкомолекулярных продуктов. Выделение низкомолекулярных газообразных продуктов при этой температуре прессования приводит к понижению плотности и к некоторому ухудшению физико-механических свойств образцов.

Таким образом, проведенное исследование выявило два основных процесса, протекающих при формировании структуры полифениленового типа в условиях компрессионного прессования. При температурах 250 – 300° происходит реакция кротоновой конденсации за счет превращения кетальных и ацетильных групп в дипноевые фрагменты, что приводит к образованию полимера с частично спиральной структурой. При высокотемпературном прессовании (450°) наблюдаются дальнейшие превращения ацетильных и дипноевых группировок за счет циклополиконденсации, а также дегидрирование и дифенилирование, способствующие формированию трехмерных полимеров фениленового типа.

Образцы полимеров фениленового типа получали методом компрессионного прессования форполифенилена на гидравлическом прессе ПП-1 при давлении 90 – 100 МПа и температурах 250 , 300 , 450° в течение 5 мин. Изготавливали таблетки диаметром 6, высотой 1 мм и бруски $10 \times 15 \times 4$ мм.

По данным ИК-спектрального анализа судили об изменениях, касающихся карбонильной группы дипноевой (1655 см^{-1}) и ацетильной (1675 см^{-1}) группировок. Расчет проводили методом внутреннего стандарта по отношению к практически не изменяющейся полосе поглощения 1170 см^{-1} .

Масс-спектры исследуемых образцов снимали на приборе АЕ-1М-30 при температурах сканирования 200 и 500° .

Форполимер афен-1 получали на пилотной установке по методике [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 6, с. 1360.
2. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дворикова Р. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 277.
3. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Григорьева В. Г., Дворикова Р. А., Коршак В. В., Тепляков М. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 365.

**STUDY OF HIGH-TEMPERATURE MOULDING OF POLYPHENYLENE
PREPOLYMER MADE ON THE BASIS OF 4,4'-DIACETYLDIPHENYL
OXIDE**

***Korshak V. V., Gribova I. A., Krasnov A. P., Bekauri V. N.,
Komarova L. I., Trokhova S. Sh., Dvorikova R. A.,
Teplyakov M. M.***

S u m m a r y

Compression moulding of polyphenylene prepolymer made on the basis of 4,4'-diacetyldiphenyl oxide has been studied. During formation of the structure of the polymer of phenylene type two main processes are shown to take place. At 250–300° the transformations of ketal and acetyl end groups into dipione fragments proceed resulting in formation of a polymer with partially crosslinked structure. At high-temperature moulding (450°) the subsequent transformations of acetyl and dipione groups through cyclopolycondensation are observed as well as dihydration and dephenylation resulting in formation of three-dimensional structures of polyphenylene type.