

УДК 541.64:536.4

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ НА ВОЗДУХЕ И В ВАКУУМЕ

© 1998 г. В. А. Крайкин\*, В. М. Лактионов\*\*, М. Г. Золотухин\*, С. Н. Салазкин\*\*,  
Э. С. Филатова\*, С. Р. Рафиков\*

\*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

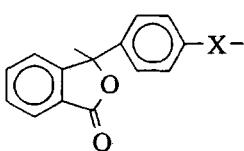
\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.10.97 г.

Принята в печать 26.02.98 г.

В широком диапазоне температур исследована деструкция полиариленфталидов на воздухе и в вакууме. Показано, что соотношение реакций разрыва полимерных цепей и их сшивания определяется химическим строением основной цепи полимера и связано с активностью радикалов, образующихся при термораспаде боковых фталидных групп. Для всех изученных полимеров степень набухания геля линейно падает с ростом содержания гель-фракции и не зависит от природы атмосферы (воздух или вакуум), в которой протекает старение полиариленфталидов.

Полигетероарилены с карбовыми фталидными группами<sup>1</sup> – полиариленфталиды



где  $X = -\text{C}_6\text{H}_4-$  (I),  $-O-\text{C}_6\text{H}_4-$  (II),  
 $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-$  (III), благодаря высоким физико-механическим показателям, растворимости в органических растворителях, устойчивости к действию высоких температур и агрессивных сред [1, 2], могут найти широкое применение в технике.

Деструкция полиариленфталидов I–III, протекающая при температурах выше температуры начала разложения (определенной методом динамического ТГА), изучена довольно подробно [4, 5].

<sup>1</sup> Полимер III, синтезированный ранее [3], выбран для сравнения термической устойчивости сложной эфирной связи в полимерной цепи и в лактонном цикле (полимер I).

Полученные результаты позволяют описать распад полиариленфталидов на сравнительно глубоких степенях превращения. В меньшей степени они могут быть использованы при прогнозировании поведения этих полимеров в реальных условиях применения, поскольку температуры переработки и эксплуатации полимеров I–III лежат значительно ниже.

В связи с этим нами проведено исследование деструкции этих полимеров в области температур, где глубоких изменений в полимерной структуре не происходит, а идут процессы, практически не сопровождающиеся потерями массы, такие как сшивка, перегруппировка отдельных реакционных групп и образование новых групп.

Знание характера таких процессов, приводящих к изменению химической структуры и молекулярно-массовых характеристик полимеров I–III, необходимо как для понимания механизма деструкции полиариленфталидов, так и для прогнозирования их поведения в условиях эксплуатации.

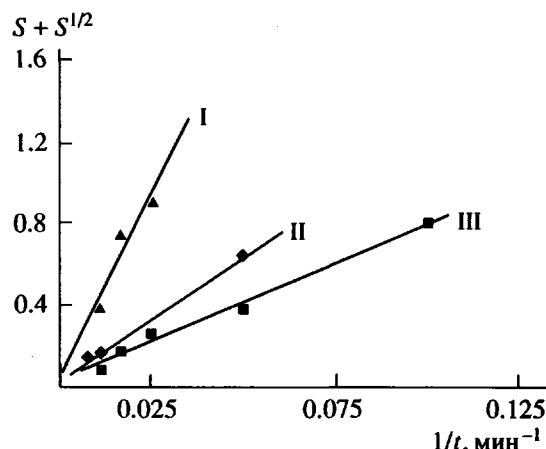


Рис. 1. Зависимость параметра  $S + S^{1/2}$  от времени старения полиариленфталидов I–III на воздухе при 380°C.

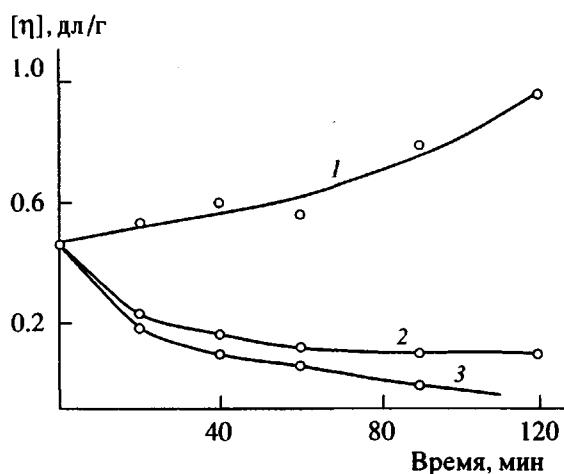


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости золь-фракций полимера II при старении на воздухе при 300 (1), 345 (2) и 380°C (3).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и выделение полиариленфталидов проводили по методикам [2, 3]. Полимерные пленки толщиной 60–80 мкм получали поливом растворов полиариленфталидов в хлороформе на целлофановую подложку.

Золь-фракцию экстрагировали из термообработанных образов хлороформом в аппарате Сокслета в течение одного–трех дней (в зависимости от содержания и плотности сшивания геля). Содержание гель-фракции  $G$  определяли по разнице значений массы высущенного образца до и после экстракции. При содержании нерастворимой части выше 95 мас. % для определения количества

золь-фракций в полимере I использовали фотометрический метод [6].

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  золь-фракций и исходных полимеров измеряли по методике [7] в вискозиметре Уббелоде при 25 ± 0.1°C. Растворители тетрахлорэтан и циклогексанон.

Значения  $M_w$  полиариленфталидов определяли методом приближения к седиментационному равновесию на ультрацентрифуге МОМ-3170 при температуре 25 ± 0.1°C. В качестве растворителя использовали циклогексанон.

Равновесную степень набухания  $\alpha$  отмытых от золь-фракций и высущенных гелей, определяли объемным методом [8] в приборе Догадкина при 25°C (растворитель тетрахлорэтан).

Расчет вероятности разрыва связей  $p_0$  и вероятности сшивки  $q_0$  проводили в рамках теории Чарлзби [9–11] по преобразованному уравнению [12, 13]

$$S + S^{1/2} = p_0/q_0 + 1/q_0 n t, \quad (1)$$

где  $S$  – содержание растворимой фракции,  $n$  – степень полимеризации, рассчитанная из  $M_w$ ,  $t$  – время деструкции. Неизвестные параметры определяли графически с использованием данных гель-золь-анализа из графика зависимости  $S + S^{1/2}$  от  $1/t$  (рис. 1); отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует величине  $p_0/q_0$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $1/(q_0 n)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При прогревании полиариленфталидов I и III на воздухе в течение 2 ч их молекулярно-массовые характеристики не изменяются, если температура не превышает 300°C. Дальнейшее увеличение температуры вызывает изменение  $[\eta]$ : до появления гель-фракции  $[\eta]$  либо возрастает (полимер II, рис. 2, кривая 1), либо практически не меняется (полимер III, рис. 3, кривые 1, 2), а интенсивное гелеобразование сопровождается значительным понижением значений  $[\eta]$  золь-фракций всех трех полимеров (рис. 2, кривые 2, 3; рис. 3, кривые 3, 4).

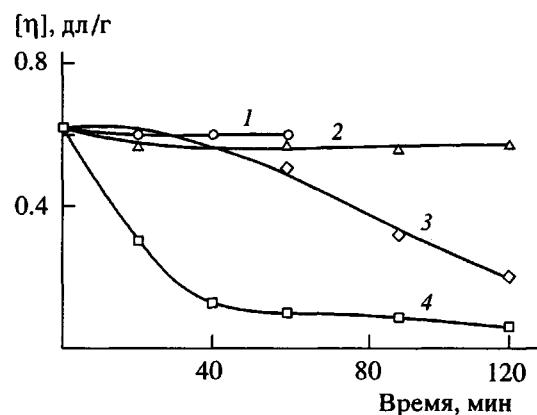


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости золь-фракций полимера III при старении на воздухе при 300 (1), 325 (2), 345 (3) и 380°C (4).

В случае полимера I наблюдается более сложная картина. Как видно из рис. 4, кинетические кривые относительного изменения  $[\eta]$  имеют экстремальный характер. При 325–345°C в первые 20–40 мин прогревания характеристическая вязкость практически не изменяется, а затем проходит через максимум. По мере увеличения температуры старения время, в течение которого  $[\eta]$  остается неизменной, закономерно понижается, и начиная с 360°C характеристическая вязкость возрастает с первых минут старения. С повышением температуры закономерно уменьшается и время достижения максимума, однако относительное увеличение  $[\eta]$  практически не зависит

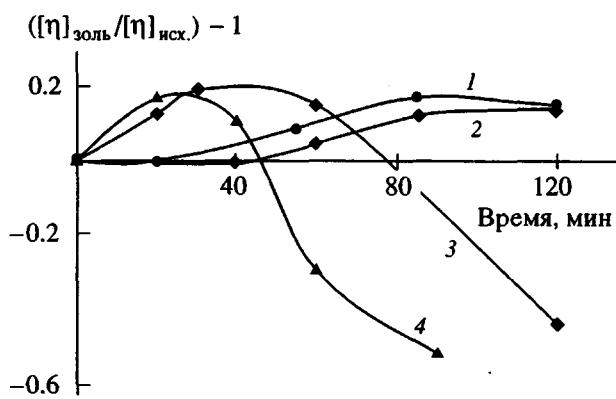


Рис. 4. Относительное изменение характеристической вязкости золь-фракций полимера I при старении на воздухе при 325 (1), 345 (2), 360 (3) и 380°C (4).

от температуры деструкции и составляет 18–20% от исходного значения.  $M_w$  золь-фракции в области максимума (360°C, 60 мин прогревания), почти в 2 раза выше ММ непрогретого полимера (табл. 1). Такое существенное увеличение ММ полимера при незначительном повышении его характеристической вязкости свидетельствует об образовании разветвленных макромолекул. На более глубоких степенях превращения (при высоком содержании геля), когда практически все макромолекулы связаны в единую трехмерную сеть, наиболее вероятен отрыв коротких неактивных цепей, которые образуют золь-фракцию.

Таблица 1. Значения  $[\eta]$  и  $M_w$  исходных полимеров I–III и золь-фракций образцов после деструкции

Полимер	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	$[\eta]^*$ , дл/г	$M_w \times 10^{-3}$
I	–	–	–	0.36	44
	Воздух	360	60	0.47	80
	»	380	60	0.29	37
	Вакуум	400	120	0.32	40
II	–	–	–	0.50	100
	Воздух	350	30	0.30	60
III	–	–	–	0.44	20
	Воздух	350	60	0.28	27

\* В циклогексаноне.

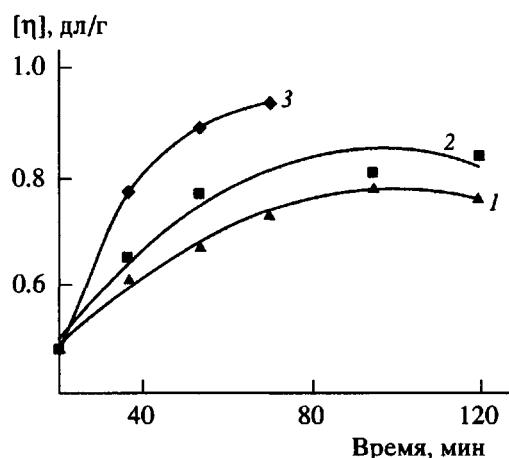


Рис. 5. Изменение характеристической вязкости золь-фракций полимера II при старении в вакууме при 300 (1), 325 (2) и 345°C (3).

При деструкции полиариленфталидов I–III в вакууме гель-фракция появляется при более высоких, чем на воздухе, температурах, а характеристическая вязкость золь-фракции либо остается на уровне непрогретого образца (полимеры I, III), либо возрастает (полимер II, рис. 5). Заметное гелеобразование в полимерах II и III начинается при температуре 400°C (на воздухе – при 350°C), а в полиариленфталиде I даже после двухчасового прогревания при 425°C количество геля не превышает 2 мас. %. Практически полная его сшивка наблюдается при прогревании в течение 2 ч при 450°C.

Принимая во внимание значение процессов сшивания в изменении молекулярно-массовых и физико-механических свойств полимеров, интересно исследовать закономерности образования сеток, возникающих в результате термообработки полиариленфталидов. В табл. 2 приведены значения вероятности разрывов связей  $p_0$  и вероятности сшивания полимерных цепей  $q_0$ .

Полученные данные показывают, что в воздухе процессы структурирования протекают более интенсивно, чем в вакууме. На это указывают более высокие значения отношения  $q_0/p_0$  для всех трех полимеров. Наименьшие значения  $q_0$  характерны для полимера I, а наибольшие – для полимера III. Параметр  $p_0$  увеличивается в той же последовательности. Для полимеров I и II отношения  $q_0/p_0$  практически совпадают. Это возможно тогда, когда и реакции, вызывающие сшивание полимерных цепей, и реакции, приводящие к их разрыву, являются последовательно-параллельными и связаны с превращениями одного и того же реакционного центра. В полиариленфталидах таким центром является фталидная группа. Резкий рост скоростей реакций сшивания цепей при 380°C в случае полимера III может быть обусловлен ослаблением межцепного взаимодействия и увеличением подвижности полимерных цепей при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние (температура стеклования 380°C).

Таблица 2. Вероятности разрыва  $p_0$  и сшивания  $q_0$  цепей полиариленфталидов I–III

Полимер	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	$n$	$q_0 \times 10^5$	$p_0 \times 10^5$	$q_0/p_0$
II	Воздух	345	333	61.4	0.8	21.8
III	»	345	61	30.9	1.2	26.7
I	Воздух	380	155	17.7	0.6	29.7
II	»	380	333	39.0	1.3	29.2
III	»	380	61	133.3	1.7	78.1
II	Вакуум	400	333	8.7	0.5	18.5
III	»	400	61	79.6	11.8	6.7

Таблица 3. Образование сшитых структур при термостарении полиариленфталидов I–III на воздухе и в вакууме

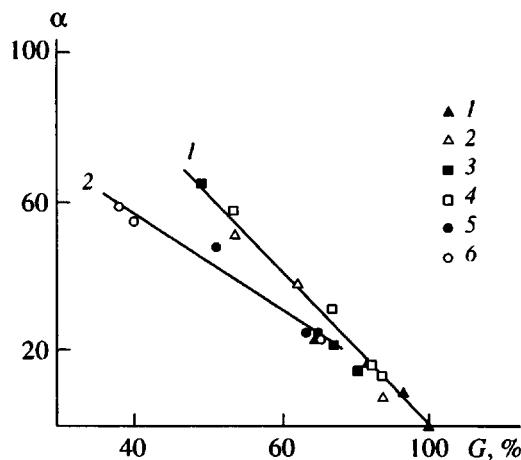
Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Среда	$G, \%$	$\alpha$
I	350	4	Воздух	68.5	26
	350	6	»	82.6	19
	350	15	»	92.4	11
	350	400	»	99	1
	425–450*	—	Вакуум	87	10
	430	18	»	63.9	40
	430	15	»	46.4	53
	350	1	Воздух	37	66
II	350	3	»	71.8	23
	400	3.3	»	78.4	17
	400	0.5	Вакуум	45.2	59
	400	1	»	71.8	33
	400	1.5	»	82	18
	400	2	»	84.8	16
	350	2	Воздух	42.3	48
III	350	3	»	66.2	25
	350	4	»	69.7	25
	400	0.5	Вакуум	20	55
	400	1.5	»	70	23

\* Нагревание от 400 до 450°C со скоростью 1 град/мин.

Для понимания процессов структурирования наряду с данными об изменении содержания гель-фракции и характеристической вязкости золь-фракции важное значение имеют сведения об изменении плотности полимерной сетки в процессе старения. Измерение равновесной степени набухания образующегося в процессе старения геля (рис. 6) показало, что наиболее сшитый гель формируется при прогревании полимера III. Полиме-

ры I и II образуют менее сшитые гели, практически не различающиеся между собой по плотности полимерной сетки. Эти данные подтверждают правильность расчетов параметров  $q_0$  и  $p_0$  для изученных полиариленфталидов.

Линейный характер зависимостей  $\alpha$  и  $G$ , полученных для широкого круга образцов, подвергнутых старению при различных температурах и продолжительности деструкции (табл. 3),



**Рис. 6.** Зависимость степени набухания геля  $\alpha$  от его содержания в образцах полимеров I (1, 2), II (3, 4) и III (5, 6), прогретых при различных температурах на воздухе (1, 3, 5) и в вакууме (2, 4, 6).

позволяет сделать вывод об эквивалентности влияния температуры и продолжительности деструкции на процессы структурирования, протекающие в полиариленфталидах при их нагревании. Близкий выход гель-фракции с одинаковой плотностью полимерной сетки можно достичь как при низких температурах термообработки и больших временах прогревания, так и наоборот – при высоких температурах и малых временах старения.

Среда, в которой протекает старение полиариленфталидов (воздух или вакуум), заметно не влияет на плотность полимерной сетки: и при термической, и при термоокислительной деструкции образуются гели, имеющие практически одинаковые степени набухания. Действие кислорода, по-видимому, проявляется на стадии раскрытия лактонного цикла и сводится лишь к ускорению реакций образующихся при этом радикалов.

Таким образом, количественный анализ полученных данных показывает, что старение полимеров I–III при 300–450°C приводит как к разрыву полимерных цепей, так и к межмолекулярным сшивкам. При этом и на воздухе, и в вакууме преобладают процессы структурирования. Количество поперечных связей, образующихся при деструкции полиариленфталидов, за-

висит от строения основной цепи полимеров и определяется комплексом реакций, протекающих при термораспаде боковой фталидной группы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
- Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. Уфа, 1980. 8 с. – Деп. в ВИНИТИ, № 4310-80. // РЖХим. 1981. № 1. С. 414.
- Коршак В.В., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Салазкин С.Н., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 548.
- Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 2645.
- Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Панасенко А.А., Муслюхов Р.Р., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 28.
- Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 422.
- Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
- Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. Воюцкого С.С., М.: Химия, 1974. С. 223.
- Charlesby A., Pinner S.H. // Proc. Roy. Soc. A. 1959. V. 249. P. 367.
- Stephenson C.V., Wiclox W.S. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 8. P. 2741.
- Stephenson C.V., Moses B.C., Burks R.F., Coburn W.C., Wiclox W.S. // J. Polym. Sci. 1961. V. 55. № 162. P. 465.
- Журавлева И.В., Лактионов В.М., Павлова С.-С.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 11. № 8. С. 628.
- Лактионов В.М., Журавлева И.В., Павлова С.-С.А., Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Виноградова С.В., Кульков А.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 330.

**Degradation of Poly(arylenephthalide)s in Air and under Vacuum**

V. A. Kraikin\*, V. M. Laktionov\*\*, M. G. Zolotukhin\*, S. N. Salazkin\*\*,  
E. S. Filatova\*, and **S. R. Rafikov\***

\* Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

\*\* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, GSP-1, 117813 Russia

**Abstract**—Degradation of poly(arylenephthalide)s in air and under vacuum was studied in a wide temperature range. It was shown that the ratio between the reactions of polymer chain breaking and their cross-linking is determined by the chemical structure of the polymer backbone and is associated with the activity of radicals produced by thermal decomposition of the side phthalide groups. For all the studied polymers, the degree of gel swelling decreases linearly with the increasing content of the gel fraction and is independent of the atmosphere (air or vacuum), in which the aging of poly(arylenephthalide)s takes place.