

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 10, с. 1667–1670

УДК 541.64:536.4

### ТЕПЛО- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЭФИРКЕТОНОВ<sup>1</sup>

© 1999 г. В. А. Крайкин\*, А. Е. Егоров\*, Н. Г. Гилева\*, Э. А. Седова\*,  
Р. Х. Кудашев\*, И. А. Ионова\*, Ю. Б. Монаков\*, М. И. Абдуллин\*\*, Ю. А. Прочухан\*\*

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

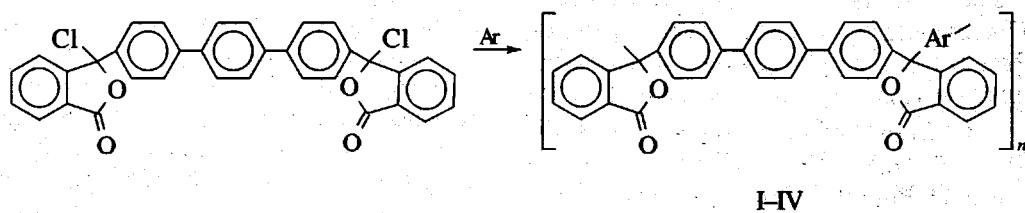
\*\*Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября  
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 07.12.98 г.  
Принята в печать 22.04.99 г.

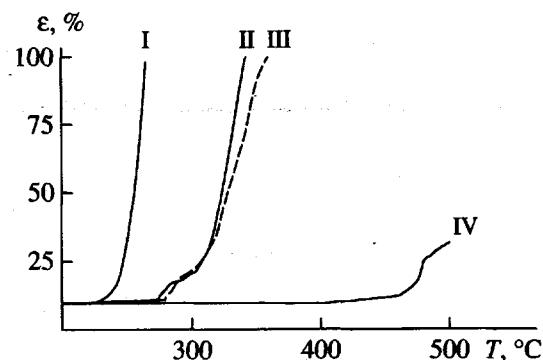
Исследовано влияние изомерии исходных макромономеров, синтезированных на основе изо- и терефталоилхлоридов и химического строения полиариленфталидэфиркетонов, полученных по реакции 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)терфенила с 1,4-бис-(4-феноксибензоил)бензолом, 1,3-бис-(4-феноксибензоил)бензолом и 4,4-дифеноксибензофоном, на их тепло- и термостойкость. Изучена деструкция этих полимеров на воздухе и в инертной среде. Показано, что уменьшение удельного содержания кетогрупп и уменьшение длины линейного участка полимерной цепи между фталидиными группировками, а также увеличение асимметрии макромолекул приводят к снижению тепло- и термостойкости изученных полимеров.

Недостатком ароматических полизифиркетонов на основе дифенилоксида и фталевых кислот является их плохая растворимость в органических растворителях, что сужает круг областей применения этих полимеров [1]. Один из приемов повышения растворимости полимеров – введение в полимерную цепь объемных кардовых группировок, таких как фталидная, флуореновая, анtronовая и т.д. [2]. В последние годы синтезирован целый класс кардовых полимеров – полиариленфталидов, обладающих высокой растворимостью в большинстве органических растворителей [3–5]. В свою очередь эти полимеры, как правило, имеют высокую температуру размягчения,

что не позволяет их перерабатывать литьевыми методами. Полученные нами смешанные полиариленфталидкетоны сочетают в себе преимущества индивидуальных поликетонов и полиариленфталидов: приемлемую (для решения задач переработки) температуру текучести с хорошей растворимостью в органических растворителях. В настоящей работе представлены результаты по синтезу и изучению термических свойств полиариленфталидкетонов, полученных поликонденсацией 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)терфенила с 1,4-бис-(4-феноксибензоил)бензолом, 1,3-бис-(4-феноксибензоил)бензолом и 4,4-дифеноксибензофоном

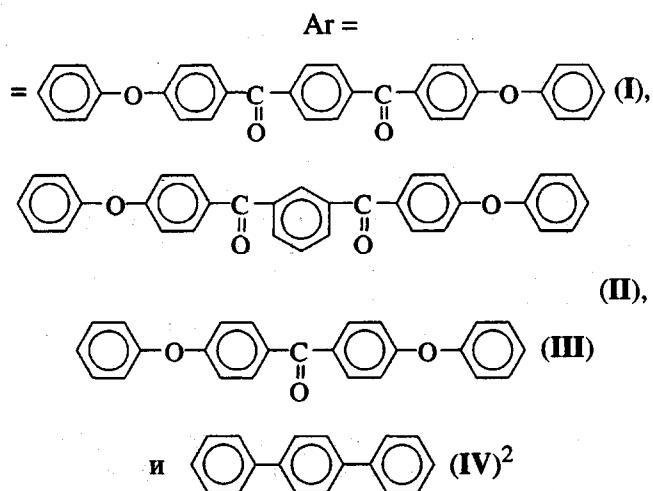


<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Государственная поддержка и интеграция высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 гг." Госконтракт 573. Направление 2.1.



**Рис. 1.** Термомеханические кривые полиариленфталидэфиркетонов I-III и политерфениленфталида IV.

где



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## **Синтез и очистка мономеров**

Изо- и терефталоилхлориды и дифенилоксид (товарные продукты) перед употреблением очищали вакуумной перегонкой; 1,3-бис-(4-феноксибензоил)бензол и 1,4-бис-(4-феноксибензоил)бензол получали конденсацией изо- и терефталоилхлоридов с избытком дифенилоксида в присутствии хлористого алюминия. После выделения полученные продукты дважды перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол (1 : 1) и сушили в вакууме при 80°C в течение 10 ч (температура плавления 1,3-бис-(4-феноксибензоил)бензола и 1,4-бис-(4-феноксибензоил)бензола соответственно 124–126 и 216–217°C). 4,4'-Дифеноксибензофенон получали по реакции фосгена с дифенилоксидом в среде метиленхлорида в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , выделяли и дважды перекристаллизовывали из этанола ( $T_{\text{пл}} = 146$ –147°C). 4,4'-Бис-(3-хлор-3-фталидилип)терфе-

<sup>2</sup> Политерфениленфталид IV взят для сравнения.

нил синтезировали по ранее разработанной нами методике [6].

## *Синтез полимеров*

Синтез полимера I проводили следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, в атмосфере инертного газа помещали 4.7 г (0.01 моля) 1,4-бис-(4-феноксибензоил)бензола, 5.63 г (0.01 моля) 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)терфенила и 10 мл нитробензола. Содержимое колбы нагревали до 100°C, вводили 1.2 г (20 мол. %)  $SbCl_5$  и выдерживали при этой температуре при постоянном перемешивании в течение 10 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли ДМФА, высаживали растворенный полимер в метанол, промывали 3–5 раз на фильтре метанолом и сушили при 150°C на воздухе в течение 24 ч. Синтез полимеров II и III проводили аналогично.

## Методы исследования

Температуру начала стеклования и текучести определяли на термомеханической установке при нагрузке на образец 50 г/мм<sup>2</sup> и скорости нагревания 3 град/мин. Динамический ТГА проводили на термоанализаторе "Setaram" на воздухе и в инертной среде. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца 20 мг. Изотермический анализ осуществляли в атмосфере аргона при скорости подачи газа 50 мл/мин. Навеска образца (пленка толщиной ~30 мкм) 100 г, точность поддержания температуры ±0.5°. Методика обработки изотермических кривых потерь массы приведена в работе [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В изученных полиариленфталидэфиркетонах жесткие терфениленовые фрагменты, чередуются с участками цепи, содержащими шарнирные группы ( $-O-$  и  $-CO-$ ). Как известно, введение в полимерную цепь таких групп приводит к увеличению гибкости макромолекул [8]. Если у взятого для сравнения политефениленфталида IV температура начала размягчения выше температуры начала его разложения ( $T_{н.разл.} = 465^{\circ}\text{C}$ ), то полимеры II и III размягчаются уже при значительно более низкой ( $320^{\circ}\text{C}$ ) температуре, а переход соединения I в вязкотекущее состояние наблюдается в области  $250^{\circ}\text{C}$ . При этом в случае полимеров II и III на термомеханических кривых регистрируется область высокоэластического состояния (рис. 1). Имея близкие значения разрывной прочности, полимеры I-III различаются по

относительному удлинению. Наиболее симметричный полиариленфталидэфиркетон I характеризуется наименьшим значением  $\varepsilon$ .

По данным ТГА, полимеры I–III имеют одинаковые температуры начала разложения в инертной среде (табл. 1). В области 450–500°C (первый участок на термогравиметрических кривых) с наибольшей скоростью разлагается полимер III, затем идет полимер II и наименьшую скорость разложения имеет полимер I (рис. 2).

Для определения кинетических параметров термической деструкции полиариленфталидэфиркетонов был проведен изотермический анализ полимеров I–III. Полученные кинетические кривые хорошо спрямляются в координатах конверсия–корень квадратный из продолжительности старения, что позволило рассчитать константы скорости термодеструкции изученных полимеров (табл. 2).

Поскольку температурный коэффициент скорости термической деструкции для всех трех полимеров не превышает единицы, можно считать, что стадией, лимитирующей скорость процесса, является диффузия [9]. Коэффициент диффузии летучих продуктов разложения ( $a$ , следовательно, и скорость деструкции) в значительной степени зависит от величины межцепного взаимодействия [10]. Введение в полимерную цепь простых эфирных и кетогрупп приводит к его ослаблению. В свою очередь понижение когезионного взаимодействия, как правило, вызывает увеличение скорости разложения. По уменьшению энергии активации термодеструкции исследованные полимеры образуют следующий ряд: I > II > III. Можно предположить, что межцепное взаимодействие убывает в том же порядке.

Таблица 1. Некоторые характеристики полиариленфталидэфиркетонов I–III

Поли- мер	Вы- ход, %	$[\eta]$ (хлорформ, 25°C), дЛ/г	Температура, °C			$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
			стекло- вания	теку- чести	начала разло- жения*		
I	92	1.25	—	250	465	860	10
II	95	1.30	275	310	465	890	125
III	93	1.15	275	320	465	895	30

\* В аргоне.

Таблица 2. Кинетические параметры термодеструкции полиариленфталидэфиркетонов в аргоне

Поли- мер	Константа скорости термодеструкции $k \times 10^3$ (мин $^{-1/2}$ ) при температуре, К						$E_a^*$ , кДж/моль
	748	753	763	773	787	798	
I	—	—	1.40	2.00	3.48	6.20	427 ± 4
II	—	1.51	2.30	3.40	5.60	8.33	377 ± 4
III	1.38	—	2.53	3.33	5.10	7.00	344 ± 4

Порядок стабильности, определенный для полиариленфталидкетонов в инертной среде, сохраняется и при деструкции этих полимеров на воздухе как в условиях динамического подъема температуры, так и в изотермических условиях (рис. 3). В обоих случаях наиболее высокую термоокислительную стабильность демонстрирует полимер I, окисление полимера II протекает с большей скоростью, а быстрее всех выгорает полимер III. По-видимому, кислород лишь ускоряет разложение

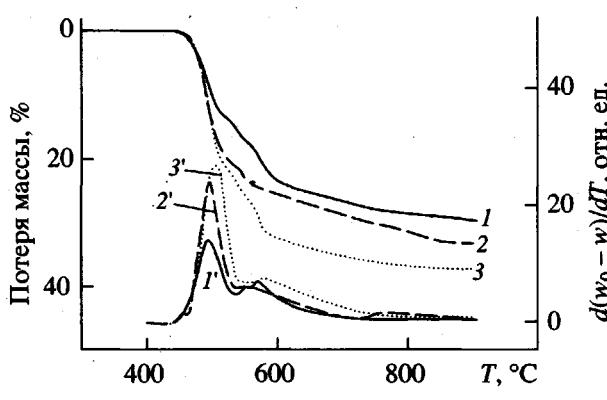


Рис. 2. Кривые ТГА (1–3) и ДТГ (1'–3') полиариленфталидэфиркетонов I (1), II (2) и III (3). Нагревание в аргоне.

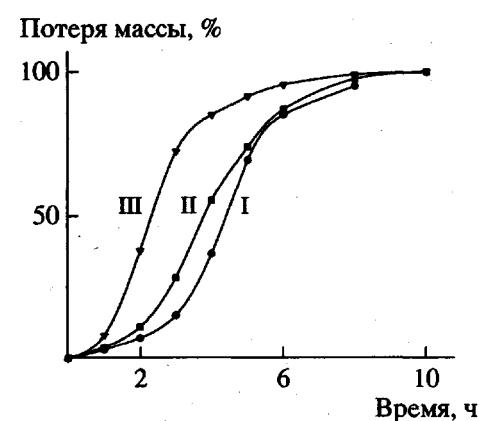


Рис. 3. Потеря массы полиариленфталидэфиркетонов I–III в процессе нагревания на воздухе при 450°C.

полиариленфталидэфиркетонов, не оказывая существенного влияния на механизм их термического разложения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zolotukhin M.G., Gileva N.G., Salazkin S.N., Sultanova V.S., Herhold H.H., Raabe D. // Acta Polymerica. 1988. В. 39. № 8. С. 452.
2. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
3. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
4. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 734989 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 259.
5. Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 704114 СССР // Б. И. 1981. № 27. С. 279.
6. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 1. С. 127.
7. Крайкин В.А., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 452.
8. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Под ред. Выгодского Я.С. М.: Химия, 1984. С. 28.
9. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. С. 145.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 527.

### Heat Resistance and Thermal Stability of Poly(arylenephthalide ether ketones)

V. A. Kraikin\*, A. E. Egorov\*, N. G. Gileva\*, E. A. Sedova\*, R. Kh. Kudashev\*, I. A. Ionova\*, Yu. B. Monakov\*, M. I. Abdullin\*\*, and Yu. A. Prochukhan\*\*

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

\*\* Bashkortostan State University,  
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—The effect of isomerism of the starting macromonomers obtained from iso- and terephthaloyl chlorides and the chemical structure of poly(arylenephthalide ether ketones) prepared by the reaction of 4,4'-bis(3-chloro-3-phthalidyl)terphenyl with 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene, 1,3-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene, and 4,4-diphenoxylbenzophenone on the heat resistance and thermal stability of these polymers was studied. Degradation of these polymers in air and vacuum was investigated. It was shown that a decrease in the specific content of keto groups, a reduction in the length of the linear portion of the polymer chain between the phthalide groups, and an enhanced asymmetry of macromolecules lead to a decrease in the heat resistance and the thermal stability of the polymers under study.