

УДК 541.64:542(938+943)

## ТЕРМООКИСЛЕНИЕ И ТЕРМОГИДРОЛИЗ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

© 2002 г. В. А. Крайкин\*, С. И. Кузнецов\*, В. М. Лактионов\*, С. Н. Салазкин\*\*

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

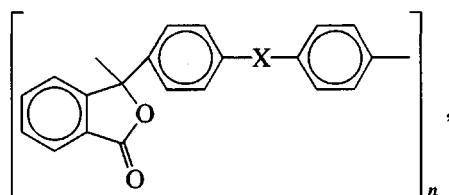
\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.07.2001 г.  
Принята в печать 15.01.2002 г.

Методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии исследованы термоокислительная деструкция и термогидролиз полидифениленфталида, полидифениленоксидфталида и полиарилата на основе 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина. Изучены количественные закономерности выделения основных продуктов деструкции ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , 2-фенилантрахинона, 3-фенилфлуоренона) и рассмотрены возможные схемы разложения этих полимеров в присутствии кислорода и воды. Проведено сравнение гидролитической устойчивости эфирных связей в составе лактонного цикла и сложноэфирной группы в основной цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Проведенное ранее [1, 2] всестороннее исследование полидифениленфталида (I), полидифениленоксидфталида (II) и полиарилата на основе 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина (III), отличающихся строением основной цепи (отсутствие гетеросвязей (I), простая эфирная связь (II), сложноэфирная связь (III)), позволило выявить общие закономерности термической деструкции полиариленфталидов и особенности разложения каждого из этих полимеров:



где  $X = -$  (I),  $\text{O}$  (II),  $\text{COO}$  (III)<sup>1</sup>.

E-mail:kraikin@anrb.ru (Крайкин Владимир Александрович).

<sup>1</sup> Полимер III, относящийся к синтезированным ранее [3] и достаточно подробно изученным полиарилатам [4], выбран для сравнительной оценки влияния гетеросвязей на термостойкость полиариленфталидов.

Было показано, что термостойкость полимеров I–III определяется либо устойчивостью фталидного цикла (полимер I), либо устойчивостью основной цепи (полимеры II, III).

В настоящей работе изучена относительная термическая стабильность гетеросвязей в лактонном цикле и в эфирных группах (простых и сложноэфирных), а также возможные термические превращения полимеров I–III в условиях термоокислительной и термогидролитической деструкции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодеструкцию, термоокисление и термогидролиз полиариленфталидов I–III (пленки толщиной 30 мкм) проводили в стеклянных ампулах.

Навеску полимера массой 30 мг в капсуле из предварительно отожженной при 550°C алюминиевой фольги помещали в стеклянную ампулу. Ампулу вакуумировали до 0.013 Па, перепаивали (при термоокислении предварительно напускали кислород до давления 13.3 и 34.6 кПа) и прогревали в воздушном термостате (верхняя часть ампулы находилась на воздухе вне термостата). Затем анализировали состав газообразных продуктов деструкции и определяли содержание 2-фенилан-

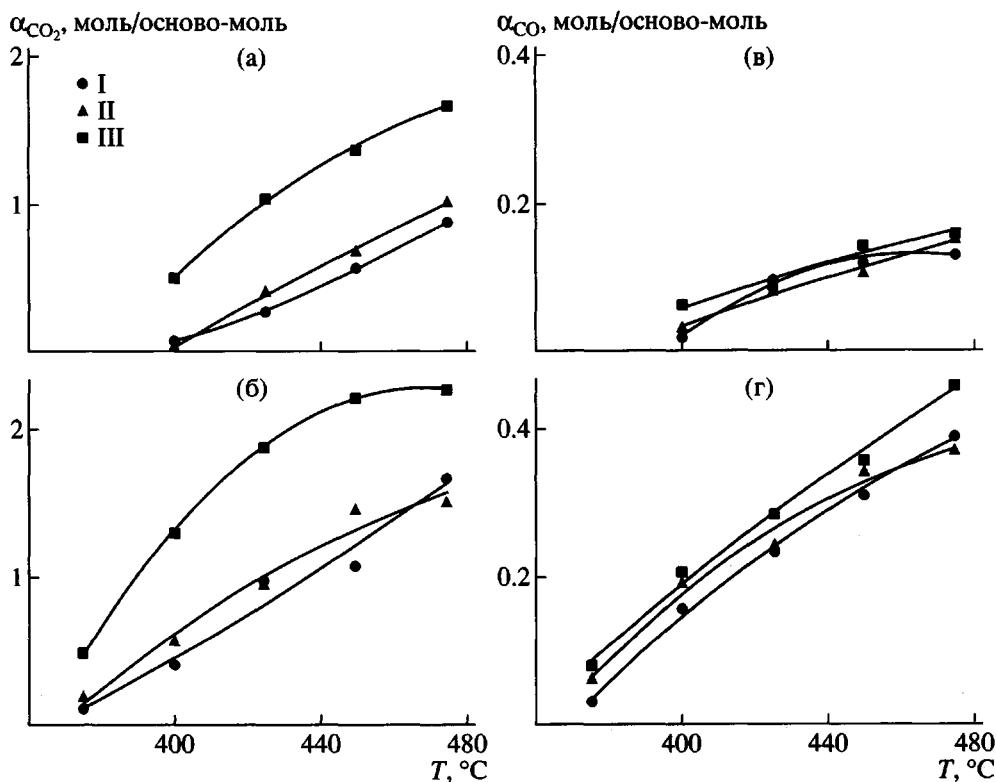


Рис. 1. Температурные зависимости выделения  $\text{CO}_2$  (а, б) и  $\text{CO}$  (в, г) при термоокислительной деструкции полимеров I–III. Исходное давление кислорода 13.3 (а, в) и 34.6 кПа (б, г).

трахинона и 3-фенилфлуоренона в конденсированных продуктах разложения, осевших в верхней холодной части ампулы (методика выделения и количественного определения этих соединений приведена в работе [5]).

Термогидролиз полимеров I–III проводили следующим образом. Ампулу с полимером в течение 1–2 мин продували аргоном, затем с помощью микрошприца вводили расчетное количество воды (предварительно в течение 1 ч через воду барботировали аргон) и пережимали зажимом Коха присоединенный к ампуле вакуумный шланг. Подготовленную таким образом ампулу присоединяли к вакуумной системе и помещали в смесь твердой углекислоты и ацетона ( $-70^\circ\text{C}$ ). После замерзания воды быстро откачивали аргон до давления 133–266 Па, охлаждали ампулу жидким азотом, вакуумировали до 0.013 Па, а затем перепаивали, размораживали и прогревали в печи.

Хроматографическое определение газообразных продуктов деструкции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, используя колонки из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 1 м, наполненные, паропаком-Q и углем марки СКТ. На первой колонке определяли  $\text{CO}_2$ , а на второй –  $\text{CO}$  (предварительно была проведена калибровка

хроматографа по каждому из определяемых газов [6]).

ИК-спектры пленок исходных и термообработанных образцов полиариленфталидов снимали на спектрофотометре “Specord M-80”. Полимерную пленку закрепляли в специальном держателе (из алюминиевой фольги) с приводными отверстиями [5], позволяющими его юстировать точно в одном и том же месте луча спектрофотометра (в нем же проводили и прогревание полимера).

Элементный состав деструктированных полимеров определяли на C,H,N-анализаторе “Hewlett-Packard”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным газохроматографического анализа, при деструкции полиариленфталидов I–III в атмосфере кислорода выделение окислов углерода начинается при более низких, чем в вакууме, температурах. Чем выше исходное давление кислорода, тем ниже температура начала газовыделения и тем больше образуется  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (рис. 1). Наиболее интенсивно протекает термоокислительная деструкция полимера III, менее интенсивно – полимера II, и наименьшее количество газов

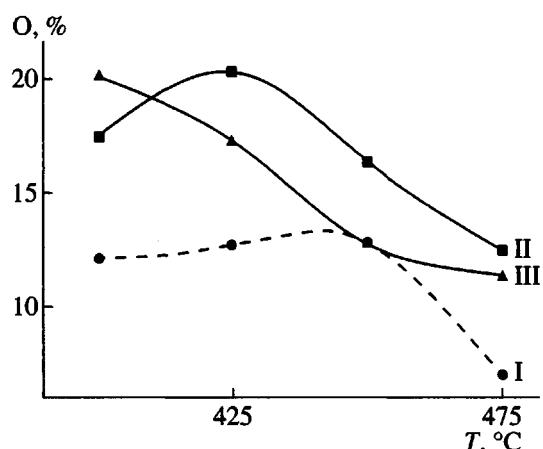


Рис. 2. Изменение содержания кислорода в полимерах I–III после прогревания в течение 1 ч в атмосфере кислорода ( $p_{O_2} = 34.6$  кПа). Содержание кислорода в исходных полимерах 11.3 (I); 16.0 (II) и 19.5% (III).

образуется при термоокислении полидифениленфталида I. Следует отметить два существенных отличия термоокисления от термодеструкции: высокий, на порядок выше, выход CO ( $\alpha_{CO}$ )

и близкие значения  $\alpha_{CO}$  для всех трех полимеров (при термодеструкции  $\alpha_{CO}$  для полимера III значительно выше, чем для полимеров I и II).

В диапазоне 400–450°C, несмотря на интенсивное газовыделение, содержание кислорода в термообработанных образцах полидифениленфталида практически не изменяется, и лишь немного выше, чем в исходном полимере (рис. 2). Поскольку основным газообразным продуктом деструкции этого полимера является диоксид углерода, можно предположить, что каждое отщепление молекулы  $CO_2$  сопровождается присоединением молекулы  $O_2$ . Как показывают расчеты, при таком синхронном протекании актов отщепления молекул диоксида углерода и присоединения кислорода убыль углерода (уходящего с молекулой  $CO_2$ ) должна привести к незначительному повышению содержания кислорода в термообработанных образцах, что и наблюдается в эксперименте. По всей видимости, реагируя с триарилметильными радикалами, образующимися при разрыве лактонного цикла, кислород сдвигает равновесие в сторону раскрытой формы, что приводит к увеличению скорости образования  $CO_2$  и к понижению температуры начала газовыделения:

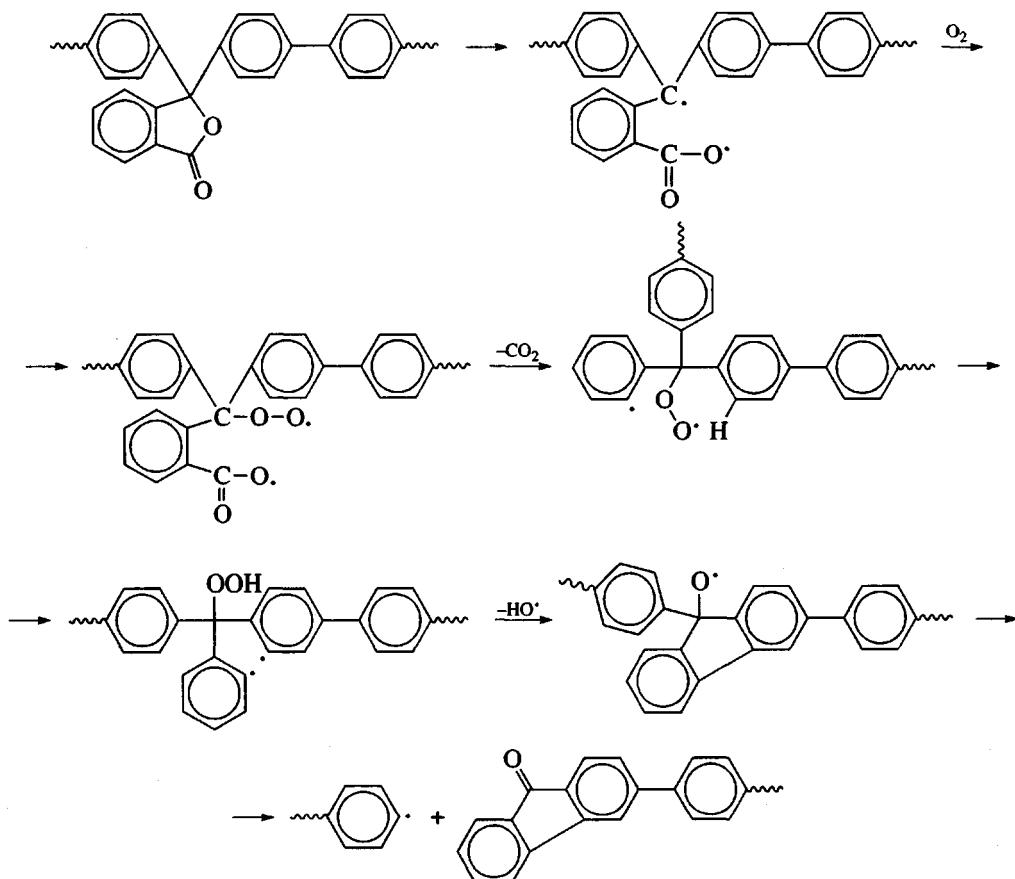


Схема 1

Можно было ожидать, что лимитирующей стадией окисления полидифениленфталида будет реакция гомолитического разрыва лактонного цикла. Однако увеличение скорости выделения  $\text{CO}_2$  с ростом давления кислорода в системе свидетельствует о том, что в данном случае наиболее медленной стадией процесса, по-видимому, является взаимодействие кислорода с триарилметильным радикалом, что, с одной стороны, может быть связано с его резонансной стабилизацией [7], а с другой стороны, такая картина весьма характерна для окисления полимеров в диффузионном режиме [8].

При окислении алифатических полимеров в реакции продолжения цепи пероксидный радикал отрывает водород и образует гидроперекись. В ароматических фрагментах полидифениленфталида энергия разрыва связи C–H значительно вы-

ше, чем в алифатических соединениях, поэтому можно предположить, что при относительно низких температурах деструкции основным источником водорода являются кислотные и сложноэфирные группы, всегда присутствующие в полимере и образующиеся при гидролизе и этерификации концевых псевдохлорангидридных групп на стадии высыпания полимера в метиловый (этиловый) спирт. В то же время образование флуореноновых концевых групп (3-фенилфлуоренона) позволяет утверждать, что при более высоких температурах возможен также и отрыв атомов водорода в орто-положении фениленового кольца (схема 1).

Разрыв лактонного цикла возможен и по связи C–O с образованием бензоильного радикала [1, 2, 9]. Механизм окисления полидифениленфталида в этом случае можно представить следующей схемой:

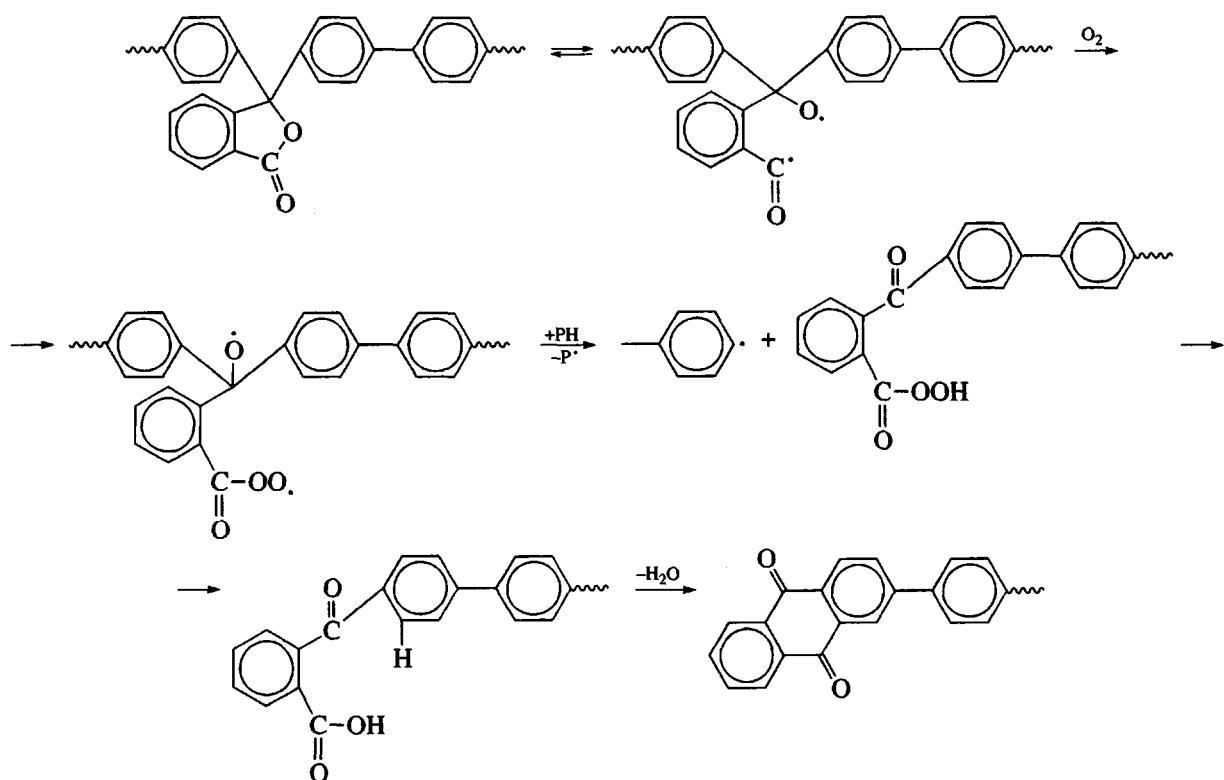


Схема 2

Бензоильная гидроперекись (присоединение кислорода к бензоильному радикалу было показано авторами работы [10], изучавшими окисление ПЭТФ методом меченых атомов с использованием тяжелого изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$ ) при распаде может давать кислотную группу [7], а та в свою очередь может замыкаться с образованием антрахинонового фрагмента цепи [11].

Образование флуореноновых и антрахиноновых групп при окислении полидифениленфталида подтверждают и данные ИК-спектроскопии.

Как видно из рис. 3, уменьшение полосы валентных колебаний группы C=O лактонного цикла ( $1774\text{--}1778 \text{ см}^{-1}$ ) сопровождается появлением трех новых карбонильных полос поглощения в

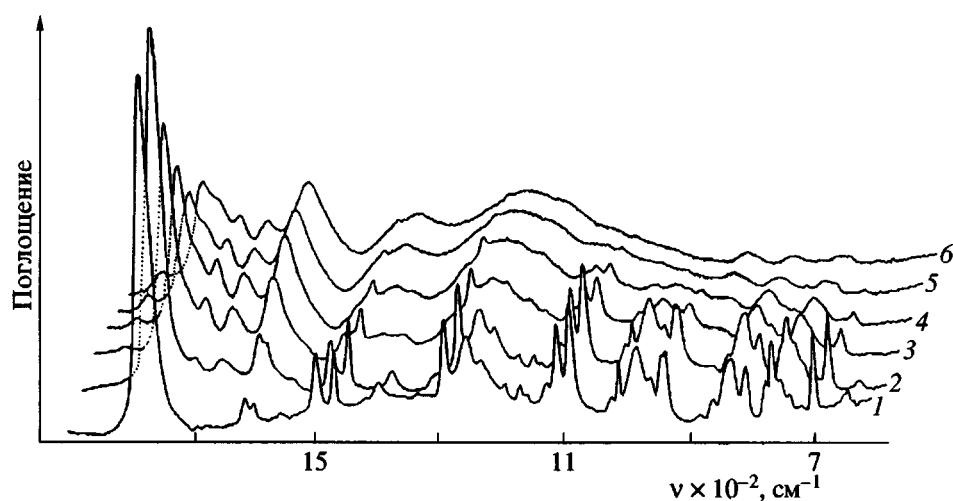


Рис. 3. ИК-спектры полимера I, прогретого на воздухе при 440°C в течение 0 (1), 10 (2), 25 (3), 35 (4), 45 (5) и 55 мин (6).

областях 1674–1678, 1714–1716 и 1850–1852  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которых с увеличением температуры и продолжительности деструкции возрастает.

Полосы 1674–1678 и 1714–1716  $\text{cm}^{-1}$  были отнесены к флуореноновым и антрахиноновым концевым группам (отнесение сделано на основании ИК-спектров продуктов пиролиза (табл. 1, соединения 2, 3, 5 и 6) и низкомолекулярных соединений, моделирующих фрагменты цепи полимеров I–III (соединения 1 и 4)). На воздухе эти группы образуются в больших количествах, чем в

инертной среде, и чем выше температура окислительной деструкции, тем выше их содержание в термообработанном образце (рис. 4). Температурный коэффициент реакции образования флуореноновых групп больше, чем антрахиноновых: с повышением температуры деструкции увеличивается отношение интенсивностей полос поглощения  $D_{1714}/D_{1674}$ . Аналогичным образом изменяется и соотношение 3-фенилфлуоренона и 2-фенилантрахинона в летучих продуктах термоокисления (рис. 5). Эти результаты хорошо согласуются с дан-

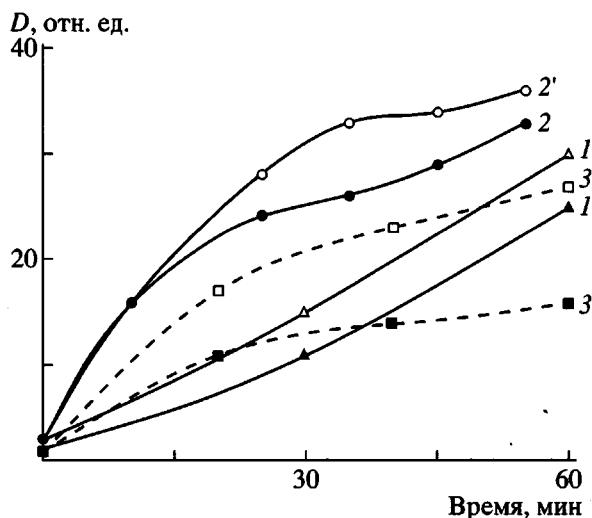


Рис. 4. Изменение оптической плотности полос поглощения антрахиноновых (1674–1676  $\text{cm}^{-1}$ ) (1–3) и флуореноновых (1714–1716  $\text{cm}^{-1}$ ) групп (1'–3') в процессе старения полидифениленфталата I на воздухе (1, 1', 2, 2') и в аргоне (3, 3') при 425 (1, 1') и 440°C (2, 2', 3, 3').

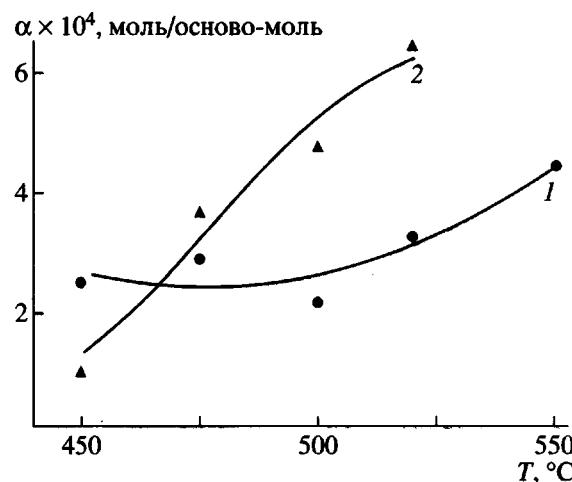


Рис. 5. Выделение 2-фенилантрахинона (1) 3-фенилфлуоренона (2) при прогревании полидифениленфталата I на воздухе в течение 1 ч при различных температурах.

Таблица 1. Значения характеристических полос поглощения групп C=O в низкомолекулярных модельных соединениях

Соединение, №	Формула	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	Функциональные группы	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
			экспериментальные данные	литературные данные
1		1676	Антрахиноновые группы	1680–1650 [14, 15]
2		1678		
3		1672		
4		1714	Флуореноновые группы	1725–1705 [16]
5		1708		
6		—	Ангидридные ароматические группы	1860–1850, 1770–1780 [17]

ными по термодеструкции полидифениленфталида: до 400°C выше вероятность разрыва лактонного цикла по схеме 2 ( $E_a^{CO} = 191$  кДж/моль), а при температурах выше 400°C более вероятен разрыв связей по схеме 1 ( $E_a^{CO_2} = 256$  кДж/моль [1]).

Полоса 1850 см<sup>-1</sup>, появляющаяся при окислении полидифениленфталида (отсутствует в спектрах полимера, прогретого в аргоне (рис. 6)), с

большой долей вероятности может быть отнесена к валентным колебаниям групп C=O фталевого ангидрида. Образование ангидридных фрагментов (фталевого ангидрида) можно объяснить, лишь допустив первичный разрыв основной цепи полидифениленфталида по связи C–фенил (по мнению авторов работы [12], изучавших деструкцию поликарбонатов на основе фенолфталеина и фосгена, именно эта связь во фталидной группе является наименее прочной):

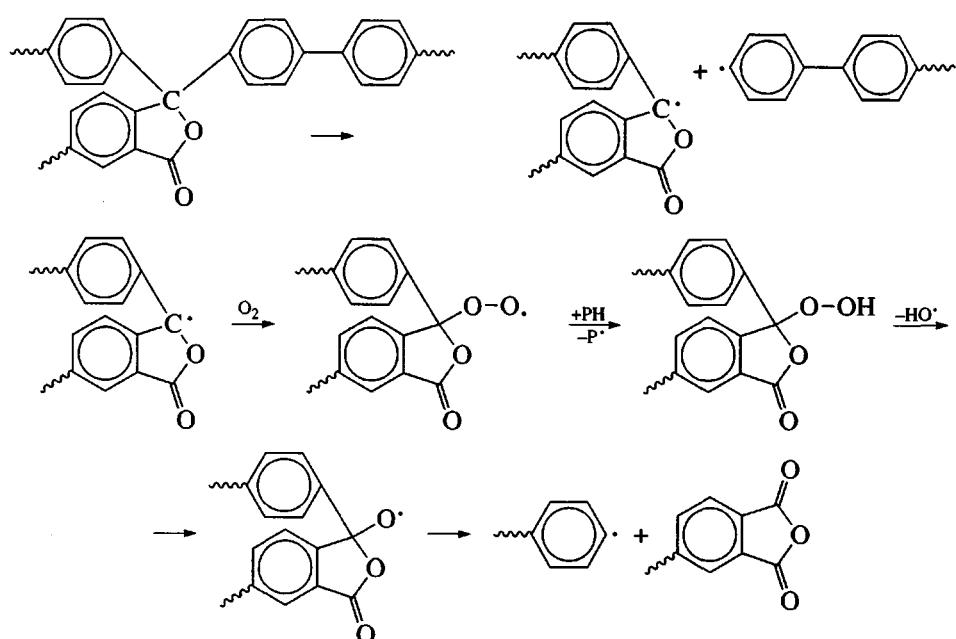


Схема 3

В отличие от полимера I, инициирование окисления полимеров II и III может происходить и по связям  $-O-H$  фенольных и оксиантрахиноновых концевых групп, а также фено-

ла и 2-оксиантрахинона, образование которых возможно как при термическом [2], так и при гидролитическом распаде этих полимеров:

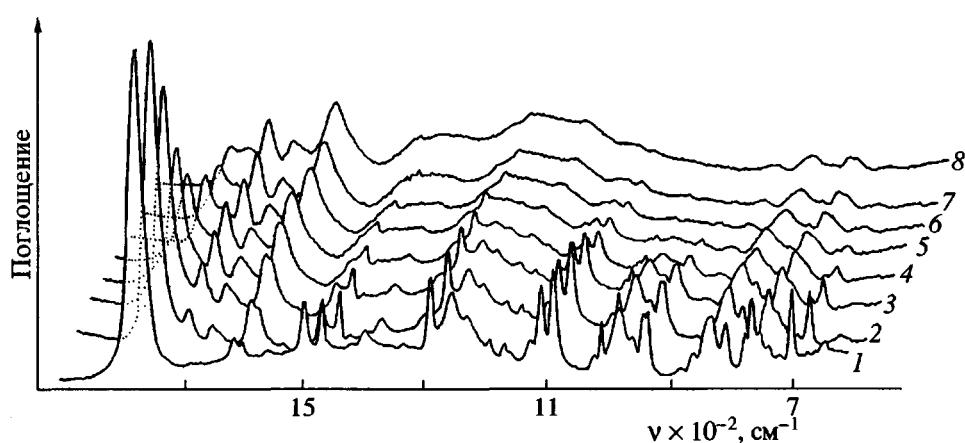
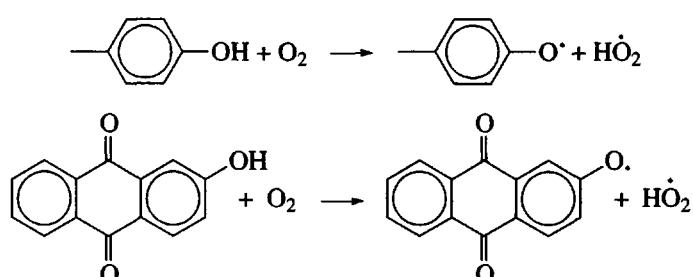
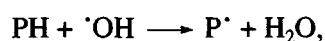
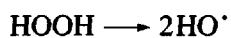
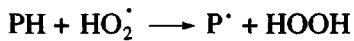


Рис. 6. ИК-спектры полимера I, прогретого в аргоне при 440°C в течение 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7) и 140 мин (8).

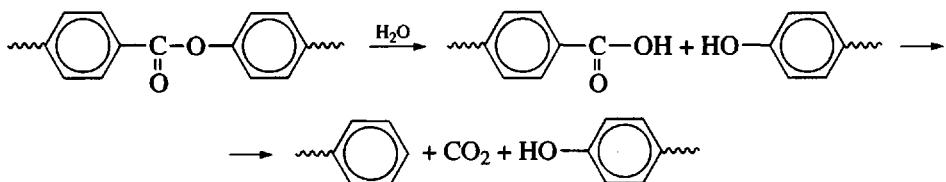
**Таблица 2.** Количественные закономерности выделения CO и CO<sub>2</sub> при термодеструкции и термогидролизе полимеров I–III (продолжительность прогревания 1 ч)

Полимер	T, °C	$\alpha_{CO}$ , моль/осново-моль		$\alpha_{CO_2}$ , моль/осново-моль	
		термодеструкция	термогидролиз	термодеструкция	термогидролиз
I	450	0.020	0.004	0.372	0.362
II		0.031	0.013	0.382	0.369
III		0.054	0.040	1.012	1.282
I	475	0.021	0.020	0.734	0.752
II		0.052	0.021	0.743	0.743
III		0.253	0.069	1.250	1.441
I	500	0.034	0.023	0.974	0.994
II		0.090	0.036	0.826	0.797
III		0.359	0.125	1.417	1.414

Наличие в указанных группах легко отщепляющихся атомов водорода способствует образованию воды [13]



которая в дальнейшем катализирует гетеролитическое расщепление полимерных цепей – этим можно объяснить понижение выхода CO при переходе от термической к термоокислительной деструкции полимера III



Изучение термической деструкции полимеров I–III в присутствии воды подтверждает верность предположения, а сопоставление данных по газовыделению при термогидролизе и термодеструкции этих полимеров, позволило оценить влияние воды на гидролитическую устойчивость гетеросвязей в основной цепи и в лактонном цикле фталидной группировки.

Как видно из табл. 2, в случае полимера III, содержащего в основной цепи сложноэфирную группу, выделение диоксида углерода в присутствии воды начинается при более низкой температуре, чем в вакууме, а его выход выше, чем при термолизе. В то же время количество монооксида углерода в продуктах термогидролиза значительно

меньше. Катализируя гетеролитические процессы, вызывающие распад макромолекул, вода ингибирует реакции, протекающие по гомолитическому механизму.

Максимальное количество окислов углерода, образующееся при деструкции I и II в присутствии воды, примерно такое же, как и при термодеструкции этих полимеров, что подтверждает относительно более высокую устойчивости фталидного цикла к гидролизу при повышенных температурах.

Исключительную роль гидролитических процессов при окислении полимера III подтверждают и данные ИК-спектроскопии (рис. 7). В отличие

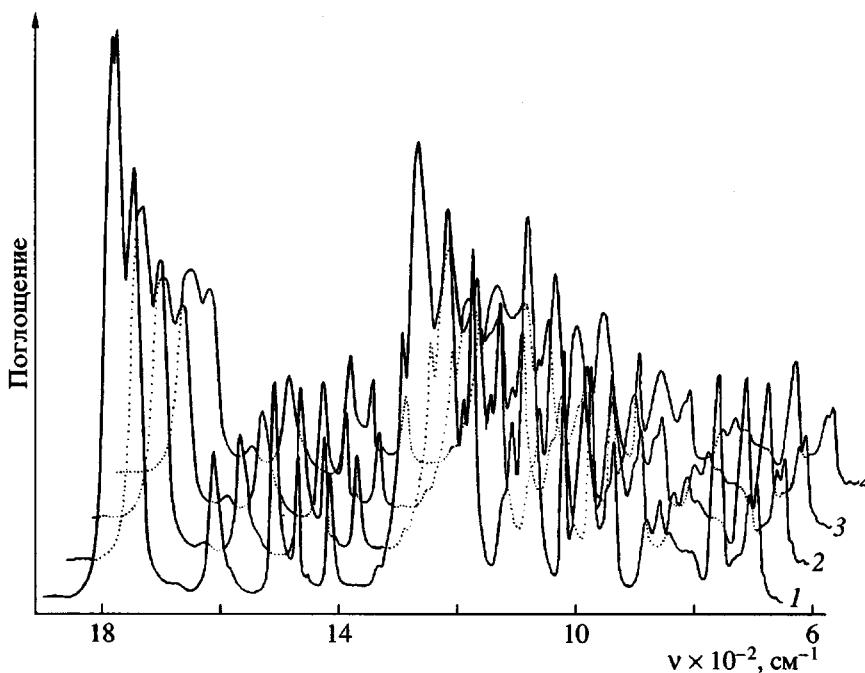


Рис. 7. ИК-спектры полимера III, прогретого на воздухе при 340°C в течение 0 (1), 7 (2), 12 (3) и 15 ч (4).

от полимеров I и II, существенные изменения в ИК-спектрах этого полимера наблюдаются при температурах намного ниже температуры начала его разложения, определенной методом ТГА. При этом уменьшение поглощения карбонильных групп лактонного цикла ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) и сложноэфирной группы в основной цепи ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ) не сопровождается (как это наблюдалось в случае термоокислительной деструкции полимеров I и II) появлениям характеристических полос поглощения флуореновых и ангидридных групп. Следовательно, при этих температурах лактонный цикл устойчив (по крайней мере маловероятен разрыв связей по схемам 1 и 3), и понижение его относительного содержания может быть объяснено отщеплением летучих фталидсодержащих продуктов разложения, таких как дифенилфталид, фенолфталеин (претерпевает дальнейший распад с образованием фенола) и т.д., образующихся при гидролизе данного полимера. Этими же причинами можно объяснить и незначительное на фоне сильного уменьшения карбонильного поглощения лактонного цикла ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) и сложноэфирных связей ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ) поглощение антрахиноновых групп ( $1674\text{ cm}^{-1}$ ). По всей видимости, на ранних стадиях деструкции полиарилата образующиеся концевые антрахиноновые группы распадаются с отщеплением 2-оксиантрахинона (один из основных продуктов окисления этого полимера), и только с формированием высоко сшитой трехмерной сетки становится возможным образование антрахино-

вых фрагментов, зафиксированных в полимерной матрице. Подтверждением сказанного является понижение интенсивности полосы валентных колебаний C–C связей бензольного кольца в области  $1605\text{ cm}^{-1}$  (в случае полидифениленфталида во всем исследованном температурном диапазоне зарегистрирован рост интенсивности этой полосы с увеличением глубины деструкции).

На основании результатов работы можно заключить, что для окисления полиариленфталидов характерно термическое инициирование. Оно начинается с разрыва лактонного цикла (в двух местах) – при этом образуются продукты окисления, содержащие антрахиноновые и флуореноевые группы, и с разрыва связей C–C основной цепи – конечными продуктами окисления в данном случае являются фталевый ангидрид и его производные. При окислении полиарилата преобладают реакции гетеролитического расщепления основной цепи, а устойчивый к гидролизу лактонный цикл затрагивается в меньшей степени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 246.
2. 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.

3. Коршак В.В., Виноградова С.И., Слонимский Г.Л., Салазкин С.Н., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 548.
4. Аскадский А.А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968.
5. Крайкин В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии, 1988.
6. Крайкин В.А., Лактионов В.М., Золотухин М.Г., Комиссаров В.Д., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. Уфа, 1985. 44 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.08.85, № 5021.
7. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
8. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
9. Родз В.В., Журавлева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1362.
10. Коварская Б.М., Левантовская И.И., Блюменфельд А.Б., Дралюк Г.В. // Пласт. массы. 1968. № 5. С. 42.
11. Несмейнов А.Н., Несмейнов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Ч. II. С. 160.
12. Lin M.S., Bulkin B.I., Pearce E.M. // J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 2773.
13. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979.
14. Edwards R.L. // J. Appl. Chem. 1960. № 10. P. 246.
15. Baghi J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1962. № 84. P. 177.
16. Kruger P.J. // Canad. J. Chem. 1973. V. 51. P. 1363.
17. Dauben W.G., Epstein W.W. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 1595.

## Thermal Oxidation and Thermal Hydrolysis of Poly(arylenephthalides)

V. A. Kraikin\*, S. I. Kuznetsov\*, V. M. Laktionov\*, and S. N. Salazkin\*\*

\* 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, 119991 Russia

**Abstract**—The thermooxidative degradation and thermal hydrolysis of poly(diphenylenephthalide), poly(diphenylene oxide phthalide), and poly(arylinate) based on 4',4"-diphenylphthalide dicarboxylic acid and phenolphthalein were studied by gas chromatography and IR spectroscopy. The elimination of the major products of degradation (CO, CO<sub>2</sub>, 2-phenylanthraquinone, and 3-phenylfluorenone) was estimated quantitatively, and the possible schemes for the degradation of these polymers in the presence of oxygen and water were suggested. The hydrolytic stabilities of ester bonds in a lactone cycle and ester groups in the backbone were compared.