

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1964

УДК 678.01:54+678.744

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ *

B. B. Родз, A. С. Яров, C. P. Рафиков

В связи с широким применением полиэфирных материалов в качестве покрытий большое значение приобрел вопрос светового старения этих полимеров. Поскольку большинство полиэфиров поглощает свет с длинами волн менее 390 мк [1, 2], значительный интерес представляет изучение воздействия на полиэфиры УФ-излучения, как вызывающего заметные превращения в веществе.

В последнее время особое внимание уделяется исследованию процессов деструкции новых термостойких полиэфиров (полиарилатов), синтезированных Коршаком с сотр. [3—5]. Однако вопрос светового старения полиарилатов до последнего времени в литературе не освещен. Эти новые полимерные материалы обладают высокой термической стойкостью, хорошими диэлектрическими и механическими свойствами. Среди них полиарилаты фенолфталеина с терефталевой (ТФ) и изофталевой (ИФ) кислотами представляют особый интерес, поскольку они пригодны для переработки и растворяются в ряде растворителей [6]; данные полимеры и явились объектами нашего исследования.

Экспериментальная часть

Для изучения фотохимической деструкции полиарилатов были использованы пленки полиэфиров ТФ и ИФ, полученных методом равновесной поликонденсации. Средневзвешенный молекулярный вес образцов M_w был равен 34 000 (для ТФ) и 26 500 (для ИФ). Содержание влаги в образцах не превышало 0,25% (по Фишеру). Пленки толщиной $35 \pm 3 \mu$ получали отливкой из 4%-ного раствора полимера в хлороформе на целлофане и высушивали в вакууме при 100—110°.

Навеску полимера весом от 0,1 до 1,5 г помещали в реактор для облучения, описанный ранее [7]. Прибор присоединяли к установке, позволяющей создавать высокий вакуум, а также вымораживать конденсирующиеся продукты деструкции и отбирать газообразные пробы во время эксперимента. Образцы облучали ртутной лампой ПРК-2 (мощность 400 вт, что соответствует 6,3 квантов/сек·см² при расстоянии между образцами и лампой 35,5 мм). Температуру реактора поддерживали равной 30° при помощи водяного терmostата.

В ходе реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы газа, выделяющегося в процессе деструкции полиарилатов, который затем анализировали на хроматографе ХТ-2М.

Для изучения кинетики газовыделения при световом старении пленок полиарилатов манометрически измеряли давление газа в системе. Поскольку хроматографический анализ показал наличие в выделяющихся газах только CO и CO₂, через определенные промежутки времени при облучении пленок вымораживали жидким азотом двуокись углерода и по падению давления в системе рассчитывали содержание в газе CO и CO₂.

* 20-е сообщение из серии «Химические превращения полимеров».

Результаты опытов и их обсуждение

С пленками полиарилатов провели серию опытов в вакууме; время облучения колебалось от 6 до 120 час. При этом оказалось, что образец ТФ несколько более стабилен, чем образец ИФ. Пленки, слегка окрашенные в желтоватый цвет, в процессе деструкции темнели, причем интенсивность окраски возрастала по мере увеличения экспозиции (рис. 1). Было найдено, что в результате облучения пленки становятся более хрупкими и одновременно происходит уменьшение разрывной прочности полимеров. Как видно из рис. 2, в начальный период облучения наблюдается более быстрое уменьшение механической прочности, затем ее изменение становится менее существенным. Ухудшение механических свойств пленок ТФ и ИФ после облучения объясняется понижением молекулярного веса за счет частичного разрушения полимерной цепи (табл. 1). С другой стороны, уменьшение относительного удлинения вызвано, вероятнее всего, как понижением молекулярного веса, так и образованием в полимере трехмерных спиральных структур (рис. 3).

Распад молекулы полимера при облучении УФ-светом сопровождается потерей веса, что вызвано выделением газообразных продуктов. При этом (рис. 4) выделение газов происходит преимущественно в начале реакции. В то же время образование CO и CO₂ протекает различно с увеличением

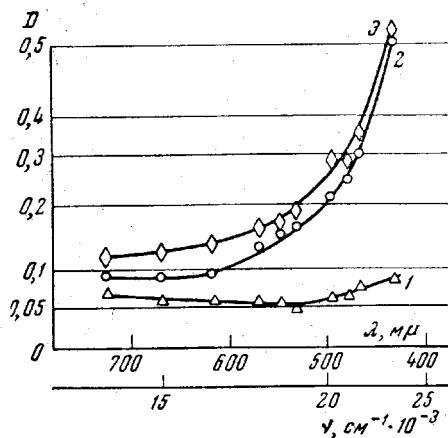


Рис. 1. Светопоглощение пленок полиарилата ТФ:
1 — до облучения; 2 — 60 час. облучения;
3 — 90 час. облучения

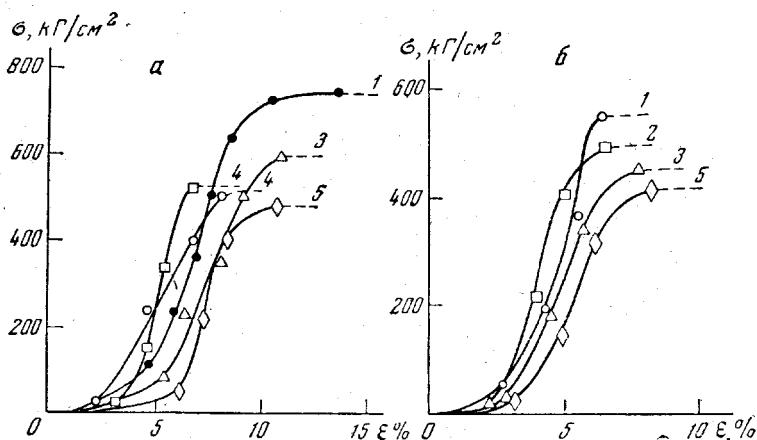


Рис. 2. Зависимость напряжения от относительного удлинения пленок полиарилатов ($v = 0,0684 \text{ мм/сек}$); а — ТФ, б — ИФ:
1 — до облучения; 2 — 8 час. облучения; 3 — 30 час. облучения; 4 — 50 час. облучения; 5 — 72 час. облучения

экспозиции. Если выделение двуокиси углерода в начальной стадии процесса (первые 50 час.) превалирует над выделением CO, то при дальнейшем облучении образование CO₂ практически прекращается, а выделение окиси углерода все еще продолжается.

Исходя из мощности светового потока лампы ПРК-2, светопроницаемости сосуда и его параметров, а также на основании экспериментальных данных о поглощении спектра лампы пленками образцов, были вычислены

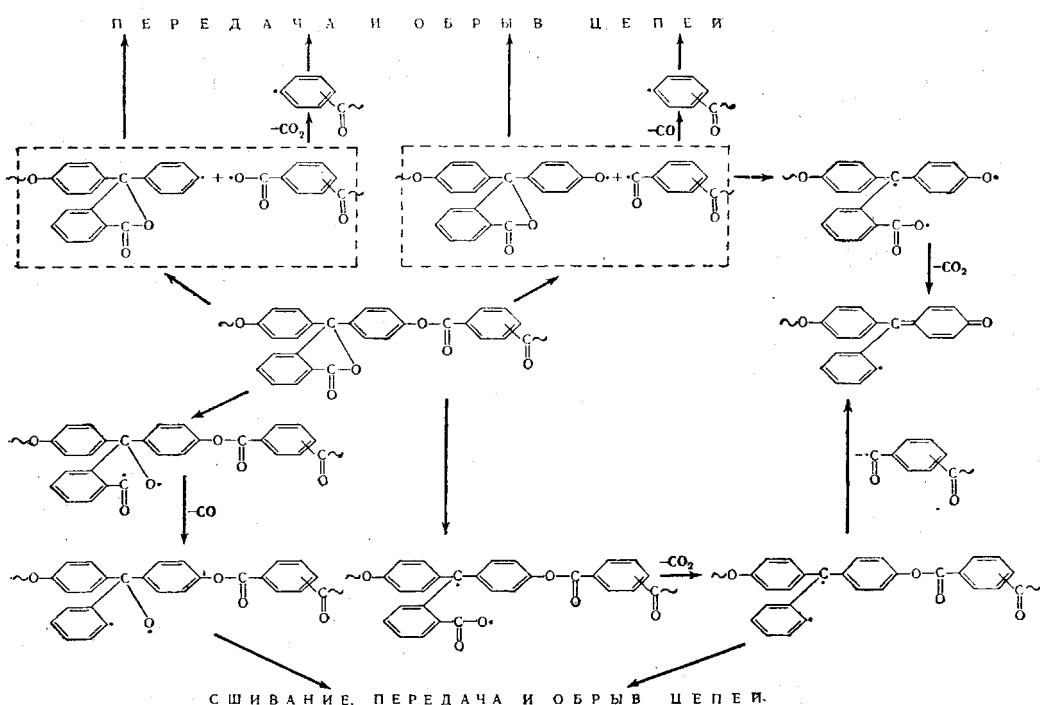
Таблица 1

Изменение приведенной вязкости растворов в хлороформе, M_v , и коэффициента полимеризации полиарилатов в зависимости от времени облучения

Время, облучения, часы	Полимер ТФ			Полимер ИФ		
	$[\eta]$	M_v	коэффициент полимеризации	$[\eta]$	M_v	коэффициент полимеризации
0	0,428	34 000	6,0	0,332	26 500	59,2
3	0,408	30 900	79,0	0,310	22 400	50,0
8	—	—	6—	0,325	25 200	56,3
25	0,353	22 400	50,0	0,284	18 800	42,0
40	0,340	20 800	46,4	0,292	20 000	44,6
90	0,314	17 450	39,0	—	—	—
120	0,308	17 000	38,0	0,279	17 900	40,0

квантовые выходы образования CO и CO₂ при фотохимической деструкции полимеров ТФ и ИФ. Полученные результаты представлены в табл. 2.

По-видимому, деструктивные процессы при фотохимическом старении полиарилатов ТФ и ИФ можно представить следующей схемой:



Наиболее слабым местом в молекулах полимеров ТФ и ИФ при действии УФ-света являются карбоксильные группы: в основной полимерной цепи — сложноэфирные группировки, в спиртовой части макромолекулы — лактонные циклы. Как видно из приведенной схемы, в процессе фотохимической деструкции полиарилатов конкурируют в основном два направления процесса: с одной стороны, разрыв главной цепи, а с другой —

раскрытие лактонного цикла. Интересно было оценить, в какой мере протекают реакции по каждому из направлений в общем суммарном процессе.

Очевидно, что разрыв сложноэфирной связи в главной цепи полимера с последующим отщеплением молекулы CO или CO₂ будет приводить главным образом к уменьшению молекулярного веса. Это не исключает возможности сохранения или даже некоторого увеличения длины цепи полимера в результате рекомбинации возникших радикалов, что, однако, не играет существенной роли при рассмотрении суммарного процесса. С другой стороны, раскрытие лактонного цикла, сопровождающееся выделением мо-

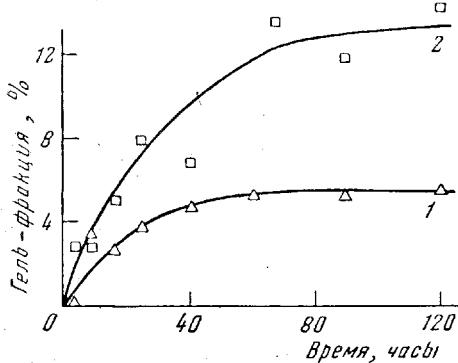


Рис. 3

Рис. 3. Образование спицых структур в полиарилатах при облучении УФ-светом:
1 — ТФ, 2 — ИФ

Рис. 4. Образование газообразных продуктов при облучении пленок полиарилатов:
а — ТФ, б — ИФ:

1 — суммарное газовыделение; 2 — выделение CO₂; 3 — выделение CO; Р — моли на моль структурной единицы · 10²

лекулы газа, как правило, не должно приводить к заметному изменению молекулярного веса. В то же время протекание процесса по этому направлению будет определять количество образующихся спицых структур.

Если считать, что каждый разрыв сложноэфирной группировки сопровождается выделением одной молекулы газа, можно, исходя из сопоставления величин молекулярного веса полимера до и после облучения, а также количества спицых структур и газообразных продуктов, образовавшихся в процессе деструкции, определить число разрывов сложноэфирных групп как в главной цепи, так и в спиртовой части полимера. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Приведенные данные говорят о том, что процесс фотохимической деструкции полиарилатов ТФ и ИФ замедляется с продолжительностью облучения. Это явление можно объяснить самостабилизацией пленок полиарилатов в результате происходящих в них структурных изменений. Можно полагать, что при этом в деструктированной пленке полиарилата образуются соединения хиноидного типа, которые являются стабилизаторами деструкции, протекающей по радикальному механизму. Действительно, в ИК-спектрах облученных пле-

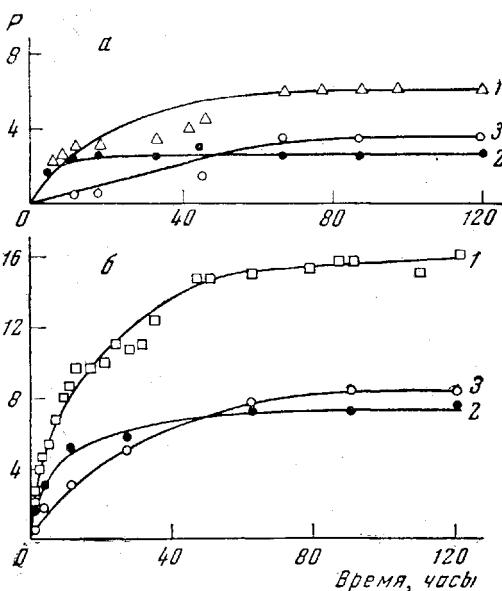


Рис. 4

Полимер	Выделяющийся газ	
	CO	CO ₂
ТФ	0,71	0,49
ИФ	1,34	1,23

Таблица 3

Образование газообразных продуктов при разрыве различных участков макромолекул полиарилатов

Поли- мер	Число структурных единиц в макромолекуле		Разрыв главной цепи		Разрыв лактонного цикла		Общее количество газа (за счет разрыва главной цепи и лактонного цикла) моли на моль-структурную единицу				
			число разрывов								
	до облучения	после 120 час. облучения	на 1 макро- молекулу	на 1 моль- структурную единицу	количество газа, моль на моль-стру- ктурную единицу	количество спицых структур	число разрывов на 1 моль-структурную единицу	количество газа, моль на моль-стру- ктурную единицу	вычислено	найдено	ошибка %
ТФ	76	38	1	0,013	0,013	0,052	0,052	0,052	0,065	0,062	4,6
ИФ	59,2	40	0,47	0,008	0,008	0,1445	0,1445	0,1445	0,1525	0,158	3,6

ноч появляется полоса поглощения в области 1642 см^{-1} , характерная для хиноидных структур, которая отсутствует в спектрах исходных образцов (рис. 5). Одновременно в УФ-спектрах облученного полимера ИФ появляется пик в области 28000 см^{-1} (357 мкм), отсутствующий в спектрах, снятых для исходного полимера, причем положение пика совпадает со спектрами трифенилметила [8] и дифенилхинометана [9].

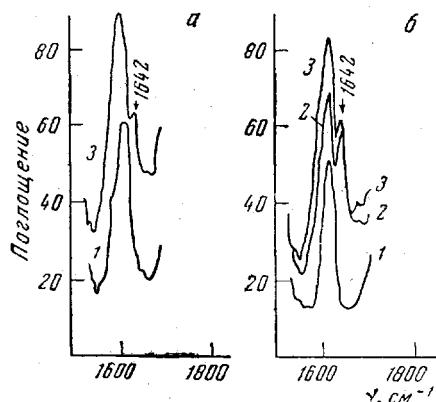


Рис. 5. Изменение ИК-спектров полиарилатов при облучении: а — ТФ, б — ИФ

1 — до облучения; 2 — 11 час. облучения;
3 — 120 час. облучения

ием СО или CO_2 . Таким образом, являются причиной структурирования полиарилатов особенностями строения полимера при фотохимической деструкции.

Авторы выражают благодарность В. В. Коршаку, С. В. Виноградовой и С. Н. Салазкину за предоставление образцов.

Выводы

1. При исследовании фотохимической деструкции полиарилатов найдено, что основные изменения в полимерах ТФ и УФ под действием УФ-света происходят в начале облучения (первые 40—60 час), затем скорость процесса деструкции заметно уменьшается. Газообразными продуктами деструкции являются исключительно СО и CO_2 .

2. Показано, что в процессе фотохимической деструкции полиарилатов ТФ и ИФ образуются соединения хиноидного типа, которые замедляют реакцию.
3. Высказаны предположения о механизме фотохимической деструкции полимеров ТФ и ИФ.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. T. D. Russell, J. P. Manasia, *Mod. Plast.*, **32**, 131, 1955.
2. L. E. Amborski, D. W. Frierl, *Industr. and Engng. Chem.*, **45**, 2294, 1953.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, *Высокомолек. соед.*, **2**, 61, 1960.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Успехи химии*, **30**, 421, 1961.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, **1962**, 1416.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, *Высокомолек. соед.*, **4**, 339, 1962.
7. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин, *Высокомолек. соед.*, **3**, 56, 1961.
8. Landolt-Börgnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, B. I. Teil 3, S. 279, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1951.
9. Там же, стр. 286.
10. A. Todd, *Nature*, **177**, 613, 1954.
11. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, А. П. Засечкина, *Ж. общ. химии*, **28**, 2847, 1958.

PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF SOME POLYARYLATES

V. V. Rode, A. S. Yarov, S. R. Rafikov

Summary

The main changes in the UV induced decomposition of the TP and IP polymers have been found to take place in the beginning of the irradiation, the process thus slowing down appreciably. The only gaseous decomposition products are CO and CO₂. Quinoid compounds are formed during the decomposition process, which retard the latter. In contrast to polyethyleneterephthalate, polyarylates based on terephthalic and isophthalic acids undergo crosslinkage under the action of UV radiation. Based on the experimental data a mechanism has been suggested for the process.