

УДК 678.01:54+678.674

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

XVIII. КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАРИЛАТОВ  
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА

*B. B. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак,  
С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин*

В последние годы Коршак с сотрудниками [1—5] получили ряд новых полимерных материалов на основе гетероцепочных полиэфиров (полиарилатов), обладающих высокой термостойкостью, хорошей механической прочностью и диэлектрическими свойствами. Среди полиарилатов особенно интересными оказались полиэфиры фенолфталеина с терефталевой (ТФ) и изофталевой (ИФ) кислотами, поскольку они растворимы и пригодны для переработки. Вместе с тем изготовление литьевых изделий из таких полимеров представляет некоторые трудности, так как требует высоких температур, заметно ускоряющих окислительный распад материала. Учитывая возможность переработки таких полимеров в инертной атмосфере, значительный интерес представляет изучение кинетики и механизма термической деструкции полиарилатов.

Объектами исследования служили гетероцепные полиэфиры фенолфталеина с терефталевой и изофталевой кислотами, полученные равновесной поликонденсацией [4]. Исследование термического распада полиарилатов ТФ и ИФ проводили в интервале температур от 350 до 500° (через 25°).

Деструкции подвергали образцы полиэфиров, трижды переосажденные сухим эфиром из сухого хлороформа и высушенные затем в вакууме при 80—100°. Термическую деструкцию полиарилатов проводили в специальном приборе, позволяющем вести работу в высоком вакууме ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  мм) и одновременно отбирать пробы газа во время опыта для анализа на хроматографе.

Кинетика выделения газообразных продуктов деструкции представлена на рис. 1. Заметное газовыделение начинается при 375—400°, резко возрастаая к 475—500°. Процесс деструкции полиарилатов при таких температурах практически заканчивается уже в течение первого часа нагревания. Глубина разложения полимеров, которую определяли по весу остатка после четырехчасового нагревания, сильно менялась в интервале температур 380—420° (рис. 2). При этом оказалось, что полиарилат ИФ несколько менее термостабилен, чем ТФ. Кажущаяся энергия активации деструкции ТФ и ИФ, рассчитанная графическим путем, равна соответственно 33,4 и 33,0 ккал/моль.

Основными газообразными продуктами деструкции являются двуокись и окись углерода. Но наряду с ними выделяются и низкомолекулярные жидкые и твердые вещества, которые оседают на холодных частях пробирки. Кроме того, после деструкции остается пористая черная масса. Соотношение продуктов деструкции полиарилатов представлено в таблице.

При помощи газовой хроматографии удалось установить, что газообраз-

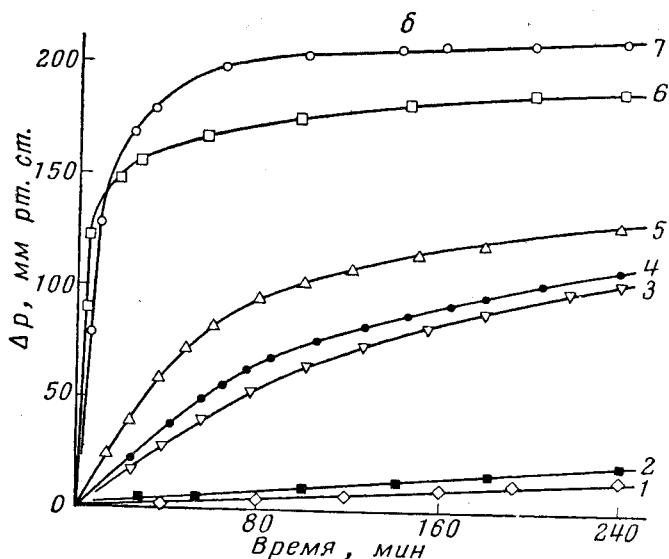
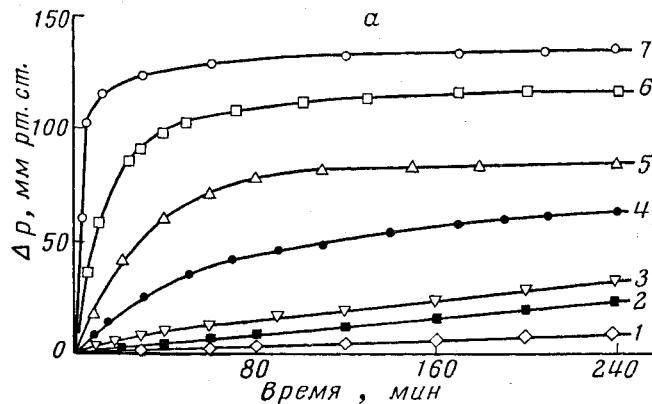


Рис. 1. Кинетика деструкции полиарилатов: а — ТФ;  
б — ИФ:  
1 — 350°; 2 — 375°; 3 — 400°; 4 — 425°; 5 — 450°; 6 — 475°; 7 — 500°

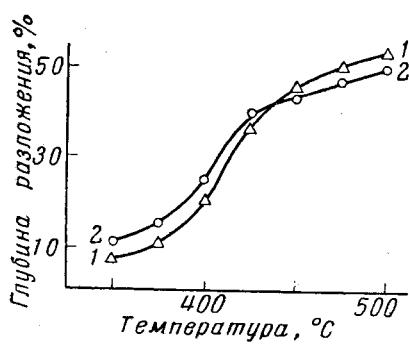


Рис. 2

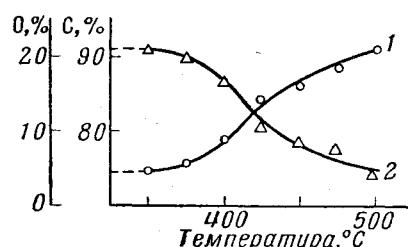


Рис. 3

Рис. 2. Глубина разложения полиарилатов за 4 часа: 1 — ТФ; 2 — ИФ

Рис. 3. Изменение состава твердого остатка после деструкции ТФ:

1 — содержание С, %; 2 — содержание О, %

ные продукты деструкции состоят исключительно из  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  и не содержат водорода и углеводородов ряда  $C_1 - C_5$ . Состав низкомолекулярной фракции, собранной со стенок пробирки, более сложен. Качественно здесь удалось установить наличие бензойной кислоты, дифенила, фенолфталеина и воды.

Количество газообразных продуктов деструкции возрастает вместе с увеличением фракции низкомолекулярных веществ при температурах

#### Термическая деструкция полиарилатов

(продолжительность 4 часа)

Полиарилат	Температура деструкции, $^{\circ}\text{C}$	Потери веса, %	Летучие продукты деструкции, %	Газообразные продукты деструкции, %		Полиарилат	Температура деструкции, $^{\circ}\text{C}$	Потери веса, %	Летучие продукты деструкции, %	Газообразные продукты деструкции, %	
				$\text{CO}_2$	$\text{CO}$					$\text{CO}_2$	$\text{CO}$
ТФ	350	7,5	2,7	4,0	0,7	ИФ	350	11,0	5,9	4,4	0,5
	375	11,0	5,3	5,2	0,8		375	15,2	8,0	6,5	0,6
	400	21,0	12,1	7,9	1,0		400	25,0	8,0	15,7	1,2
	425	36,2	23,8	11,0	1,4		425	40,0	16,7	20,6	1,5
	450	45,3	29,0	14,3	2,0		450	43,2	19,3	22,7	1,6
	475	49,6	31,0	15,9	2,7		475	47,5	19,9	25,2	2,4
	500	53,5	32,5	17,2	3,8		500	49,9	22,5	25,8	3,4

выше  $375^{\circ}$ . Однако при деструкции полиарилата ИФ образуется больше газообразных продуктов и меньше низкомолекулярных веществ, чем при деструкции ТФ.

Черный неплавкий остаток после деструкции нерастворим и не набухает в органических растворителях и воде и, по-видимому, представляет собой карбонизированный трехмерный скелет, состоящий в основном из сопряженных бензольных ядер. В пользу такого предположения говорят результаты рентгеноструктурных исследований. Кроме того, как видно из рис. 3, содержание углерода и кислорода в полимерном остатке сильно меняется главным образом в интервале температур  $380-420^{\circ}$ .

#### Выводы

1. Исследована кинетика термической деструкции полиарилатов ТФ и ИФ в интервале температур  $350-500^{\circ}$  и найдены энергии активации деструкции.

2. Найдено, что главными продуктами деструкции являются двуокись углерода, летучие вещества сложного состава и углистый остаток.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 V 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 1960.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 30, 421, 1961.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1416.

#### CHEMICAL CONVERSIONS OF POLYMERS

##### XVIII. KINETICS OF THE THERMAL DEGRADATION OF POLYARYLATES FROM PHENOLPHTHALEIN

V. V. Rode, I. V. Zhuravleva, S. R. Rajikov, V. V. Korshak,  
S. V. Vinogradova, S. N. Salazkin

##### Summary

The kinetics of the thermal degradation of polyarylates from phenolphthalein and terephthalic or isophthalic acids at  $350-500^{\circ}$  have been investigated and the activation energy of the degradation reaction has been determined. It has been shown that the main degradation products are  $\text{CO}_2$ , a complex mixture of volatiles and a carbonaceous residue.