

УДК 678.01:54+678.674

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИДИОКСИДИФЕНИЛФЛУОРЕНТЕРЕФТАЛАТА
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ***

***B. B. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков,
B. B. Коршак, С. В. Виноградова, B. A. Панкратов***

Ранее нами была описана деструкция полиарилатов на основе терефталевой кислоты с фенолфталеином (Ф-2) [1]. При этом было показано [2], что образование окислов углерода в значительной степени обусловлено распадом лактонного цикла. В связи с этим было интересно изучить закономерности деструкции полиарилата сходного строения, в котором отсутствует лактонный цикл. Объектом исследования служил полиарилат на основе терефталевой кислоты с 9,9-диоксидифенилфлуореном (Д-9). Исследование термической и термоокислительной деструкции полимера Д-9 проводили в интервале температур от 325 до 500° (через 25°).

Таблица 1

Состав продуктов термической деструкции полиарилата Д-9
(Продолжительность опытов — 4 часа)

| Температура опыта, °C | Общие потери веса, % | Количество пикромолекулярных веществ, % | Общее количество газообразных продуктов, вес. % | Состав газообразных продуктов деструкции | | | | | |
|-----------------------|----------------------|---|---|--|---------------------|------|------|----------------|------|
| | | | | CO ₂ | | CO | | H ₂ | |
| % | A* | % | A | % · 10 ² | A · 10 ² | | | | |
| 350 | 0,48 | 0,05 | 0,43 | 0,42 | 0,05 | 0,01 | — | — | — |
| 375 | 1,23 | 0,09 | 1,14 | 1,08 | 0,13 | 0,06 | 0,01 | — | — |
| 400 | 4,51 | 2,44 | 2,07 | 1,91 | 0,21 | 0,16 | 0,03 | 0,008 | 0,02 |
| 425 | 8,00 | 4,43 | 3,57 | 3,00 | 0,33 | 0,57 | 0,09 | 0,05 | 0,14 |
| 450 | 14,21 | 6,41 | 7,80 | 6,72 | 0,74 | 1,08 | 0,17 | 0,08 | 0,20 |
| 475 | 18,52 | 6,67 | 11,85 | 9,12 | 1,00 | 2,73 | 0,43 | 0,12 | 0,31 |
| 500 | 28,96 | 14,50 | 14,46 | 10,90 | 1,20 | 3,56 | 0,56 | 0,20 | 0,63 |

* А — количество газа в молях на моль структурной единицы.

Деструкции подвергали образцы полизэфира, трижды переосажденного сухим метанолом из сухого хлороформа и высущенного затем в вакууме (0,5—1 мм) при 100—110°. Термическую деструкцию проводили в специальном приборе, позволяющем вести работу в высоком вакууме и одновременно отбирать пробы газа во время опыта для анализа на хроматографе. Опыты по термоокислению проводили в статических условиях (давление кислорода 120 мм рт. ст.) и на регистрирующих весах непрерывного взвешивания [3] на воздухе.

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

Термическая деструкция. Термический распад полиарилата Д-9 с выделением газообразных продуктов деструкции происходит при температурах выше 325°. В интервале температур 325—400° газовая смесь состоит только из окислов углерода, а начиная с 425° в продуктах реакции появляется также водород. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

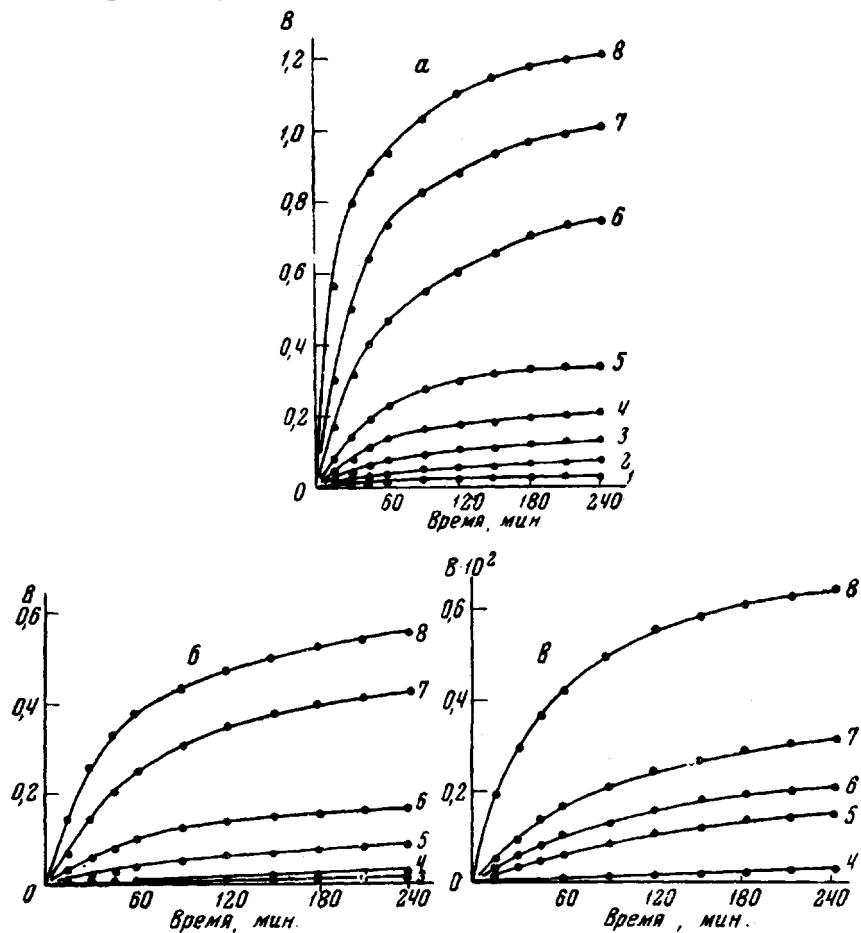


Рис. 1. Кинетика газовыделения при термической деструкции полиарилата Д-9: а — CO_2 ; б — CO ; в — H_2 .
 1 — 325°; 2 — 350°; 3 — 375°; 4 — 400°; 5 — 425°; 6 — 450°; 7 — 475°; 8 — 500°.
 B — моль/моль структурной единицы

Анализ кинетических кривых показал, что деструкция полиарилата Д-9 подчиняется закону Аррениуса и протекает как реакция первого порядка. Эффективные энергии активации процесса образования CO_2 , CO и H_2 соответственно равны 25,5; 30,7 и 31,0 ккал/моль (рис. 2).

Среди выделяющихся газообразных продуктов преобладает углекислый газ, количества которого примерно в 2—3 раза больше, чем окиси углерода, и более чем в 200 раз превышает количество образующегося водорода. Повышение температуры деструкции заметно влияет на образование газов. Однако общее их количество значительно меньше, чем при деструкции полиарилата Ф-2, описанного нами ранее [1, 2]. Такое явление, по-видимому, объясняется отсутствием в полимере Д-9 лактонного цикла, который относительно легко разрушается при нагревании. Разрыв сложноэфирных групп главной полимерной цепи происходит с большим трудом, о чем свидетельствуют величины эффективных энергий активации деструкции.

При термической деструкции полиарилата Д-9, кроме газов, выделяются также небольшие количества твердых низкомолекулярных веществ и образуется макромолекулярный остаток. С помощью хроматографии на колонке удалось установить, что твердые низкомолекулярные вещества представляют собой смесь флуорена и бензойной кислоты (соотношение продуктов примерно 65 : 35). В продуктах деструкции найдены также следы фенола.

Макромолекулярный остаток представляет собой коричневую массу, частично растворимую в хлороформе, частично набухающую в нем. Остаток, полученный после деструкции в течение 4 час. при 500°, практически не растворим в органических растворителях и не набухает в них.

Таким образом, полиарилат Д-9, в отличие от полимера Ф-2, содержащего в своем составе лактонный цикл, является заметно более термостойким. Деструкция основной цепи полиарилата Д-9 протекает главным образом путем гомолитического разрыва сложноэфирных групп и принципиально не отличается от механизма термораспада полимера Ф-2 [2].

Термоокислительная деструкция. При исследовании термоокисления полиарилата Д-9

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости термодеструкции полиарилата Д-9 от обратной температуры:

1 — CO₂; 2 — CO; 3 — H₂

в замкнутой системе было найдено, что продукты деструкции качественно не отличаются от продуктов термодеструкции полимера (табл. 2). Кинетические кривые выделения газообразных продуктов (рис. 3) и поглощения кислорода (рис. 4) показывают, что при термоокислении полиари-

Таблица 2
Состав продуктов термоокислительной деструкции полиарилата Д-9
(Продолжительность опытов — 4 часа)

| Температура опыта, °C | Общие потери веса, % | Количество низкомолекулярных веществ, % | Количество газообразных продуктов, % | Состав газообразных продуктов деструкции | | | | | | Расход O ₂ | |
|-----------------------|----------------------|---|--------------------------------------|--|------|------|------|---------------------|---------------------|-----------------------|--|
| | | | | CO ₂ | | CO | | H ₂ | | | |
| | | | | % | A* | % | A | % · 10 ² | A · 10 ² | | |
| 325 | 3,0 | 1,18 | 1,82 | 1,36 | 0,15 | 0,46 | 0,08 | — | — | 0,08 | |
| 350 | 6,7 | 3,73 | 2,97 | 2,27 | 0,25 | 0,69 | 0,12 | — | — | 0,10 | |
| 375 | 9,0 | 4,02 | 4,98 | 4,17 | 0,46 | 0,81 | 0,14 | 0,03 | 0,07 | 0,11 | |
| 400 | 12,5 | 5,75 | 6,75 | 5,54 | 0,61 | 1,21 | 0,21 | 0,04 | 0,09 | 0,13 | |
| 425 | 16,5 | 6,10 | 10,40 | 7,98 | 0,88 | 2,42 | 0,42 | 0,50 | 1,40 | 0,15 | |
| 450 | 22,0 | 10,22 | 11,78 | 8,25 | 0,91 | 3,52 | 0,61 | 0,80 | 2,00 | 0,20 | |
| 475 | 26,5 | 12,92 | 13,58 | 9,00 | 0,99 | 4,56 | 0,79 | 1,40 | 3,30 | 0,21 | |
| 500 | 32,2 | 16,95 | 15,25 | 9,50 | 1,05 | 5,72 | 0,99 | 2,10 | 5,00 | 0,24 | |

* A — количество газа в молях на моль структурной единицы.

лата отсутствует индукционный период. Все процессы газовыделения подчиняются закону Аррениуса и протекают как реакции первого порядка. Эти результаты свидетельствуют о том, что при термоокислительной деструкции полиарилата Д-9 практически отсутствуют реакции, протекающие с вырожденным разветвлением. Однако в присутствии кислорода скорости процессов деструкции увеличиваются, что сказывается на уменьшении эффективных энергий активации термоокисления, которые для CO₂, CO и H₂ соответственно равны 23,0; 19,2 и 24,2 ккал/моль (рис. 5).

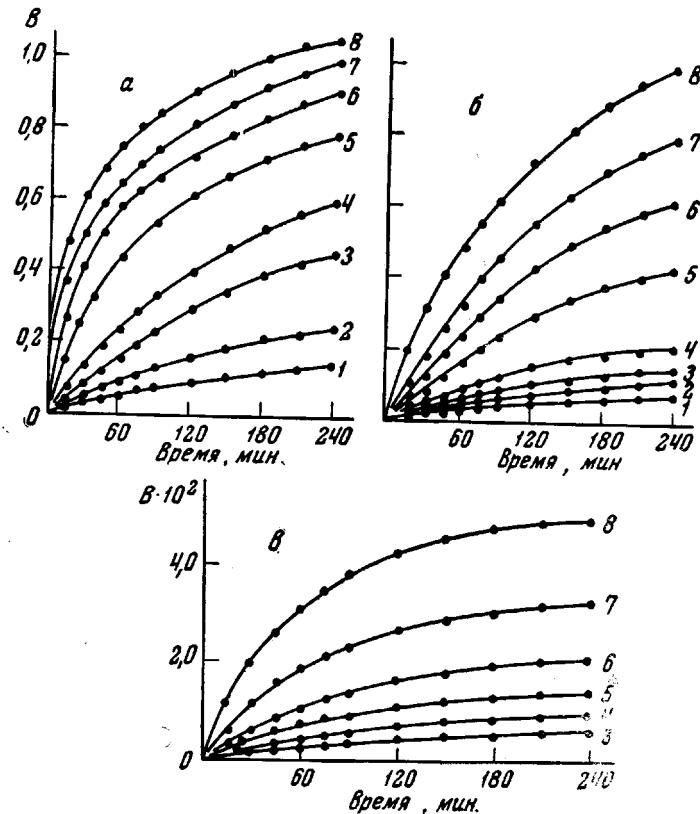


Рис. 3. Кинетика газовыделения при термоокислительной деструкции полиарилата Д-9: а — CO_2 ; б — CO ; в — H_2 .

Обозначения кривых см. рис. 1. B — моль/моль структурной единицы

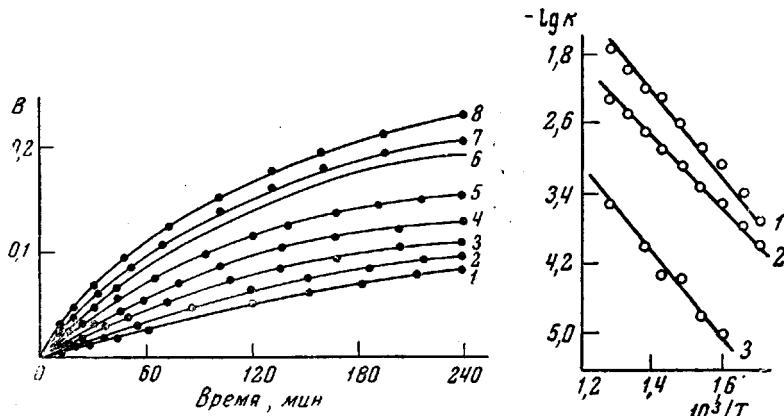


Рис. 4

Рис. 4. Поглощение кислорода при термоокислительной деструкции полиарилата Д-9.

Обозначения кривых см. рис. 1. B — моль/моль структурной единицы

Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости термоокислительной деструкции полиарилата Д-9 от обратной температуры:

1 — CO_2 ; 2 — CO ; 3 — H_2

Рис. 5

При термоокислении полимера Д-9, по сравнению с термическим распадом, несколько меняется состав низкомолекулярных продуктов деструкции. Наряду с флуореном и бензойной кислотой (соотношение продуктов также примерно 65 : 35) в больших количествах образуется фенол; найдены также следы флуоренона.

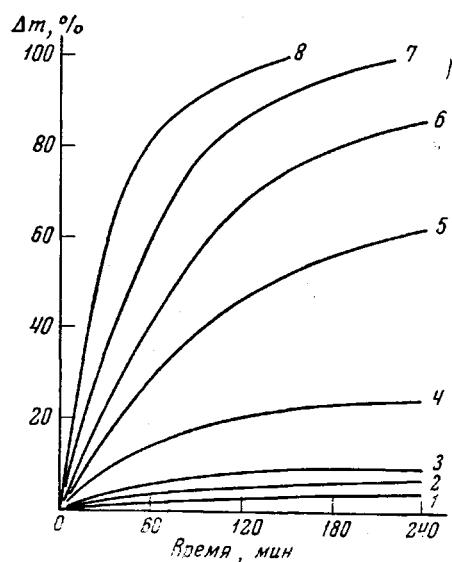


Рис. 6. Кинетика потерь веса полиарилата Д-9 при термоокислении на воздухе.

Обозначения кривых см. рис. 1

При исследовании термоокисления полиарилата Д-9 на воздухе на весах непрерывного взвешивания была снята кинетика потерь веса образцов. Результаты измерений представлены на рис. 6. Все кинетические кривые не имеют индукционного периода и хорошо описываются уравнением первого порядка. Эффективная энергия активации суммарного процесса составляет 24,9 ккал/моль. Как видно из рис. 6, избыток кислорода воздуха ускоряет распад полимера и при высоких температурах (475 и 500°) ведет к полному сгоранию полимера. При более низкой температуре остаток после деструкции представляет собой темное вещество, незначительно набухающее в хлороформе.

Выводы

1. Показано, что термическая деструкция полиарилата Д-9 происходит с гомолитическим разрывом главной полимерной цепи с выделением CO₂, CO, H₂ и образованием низкомолекулярных веществ.

2. Найдено, что при термоокислительной деструкции полимера индукционный период окисления не наблюдается. Скорости распада несколько повышаются, что ведет к некоторому снижению эффективной энергии активации деструкции.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.
2. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 269.
3. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Заводск. лаб., 30, 1518, 1964.

THE HIGH TEMPERATURE DEGRADATION OF POLYDIHYDROXYDIPHENYLFLUORENETEREPHTHALATE

*V. V. Rode, I. V. Zhuravleva, S. R. Rafikov,
V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Pankratov*

Summary

The thermal and thermo-oxidative degradation of polyarylate D-9 taking place with homolytic rupture of the principal polymer chain and elimination of carbon oxides and hydrogen has been investigated. Thermooxidation of the polymer occurs without an induction period.