

УДК 678.674:678.01:54

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

И. В. Журавлева, В. В. Родз

Как было показано ранее [1—3], термостойкость полиарилатов сильно зависит от строения бисфенола. Представляло интерес более подробно исследовать устойчивость ряда полиарилатов к действию высоких температур в зависимости от характера заместителей в феноле. Среди них особый интерес представляют полиэфиры на основе терефталевой кислоты и следующих бисфенолов: ди-(4-оксифенил)метана полиарилат (Д-17), ди-(4-оксифенил)дифенилметана (Д-23) и 1,1-ди-(4-оксифенил)-4-фенилэтана (Д-34).

Полимеры переосаждали метанолом из хлороформа и высушивали в вакууме ($0,5 \text{ mm}$) при $100\text{--}110^\circ$. Содержание влаги в полиарилатах не превышало $0,25\%$. Образцы подвергали термической деструкции при температурах $275\text{--}500^\circ$ (через 25°) в течение одного или четырех часов в вакууме при остаточном давлении $10^{-2}\text{--}10^{-3} \text{ mm}$ в приборе, описанном ранее [2].

Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе ХТ-2М, низкомолекулярные твердые вещества исследовали с использованием тонкослойной хроматографии. Остаток полимера разделяли на растворимую и нерастворимую в тетрахлорэтане части, причем растворимые фракции исследовали вискозиметрически. Для нерастворимой гель-фракции определяли равновесную степень набухания. Известно [4], что хотя разложение полиарилатов обычно начинается выше 350° , при более низких температурах ($\sim 275^\circ$) обнаруживаются первые изменения в структуре полимера, связанные прежде всего с образованием разветвленных и спиральных структур.

Как показали исследования, полиарилаты Д-17, Д-23 и Д-34 также подвергаются структурированию при температурах выше 275° . С ростом температуры происходит заметное увеличение содержания нерастворимой фракции (рис. 1), количество которой достигает предела при температурах около 400° .

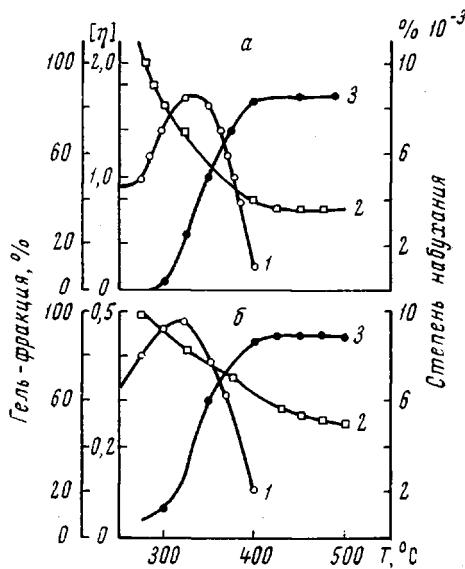


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости, образования гель-фракции и степени набухания от температуры полиарилата Д-17 (a) и полиарилата Д-34 (б)

1 — характеристическая вязкость; 2 — степень набухания; 3 — содержание гель-фракции

Степень набухания гель-фракции понижается с ростом температуры, причем концентрация поперечных связей структурированных полимеров при $425-475^\circ$ составляет величину порядка 10^{18} м.л^{-1} [5].

Однако на рис. 1 видно также, что структурированию предшествует процесс разветвления, что отражается на росте характеристической вязкости исследованных полиарилатов. В интервале температур $275-325^\circ$ преобладают процессы структурирования, а начиная с 350° в заметной степени проявляются и деструктивные процессы.

Сшивание и разрыв цепи макромолекул обычно характеризуют [6] вероятностью протекания реакции по каждому из этих направлений, что выражается зависимостью:

$$S + \sqrt{S} = \frac{P_0}{q_0} + 1/q_0 u r, \quad (1)$$

где S — растворимая фракция деструктированного полимера; P_0 — вероятность разрыва связей; q_0 — вероятность сшивания; u — число звеньев в макромолекуле, r — доза облучения (энергии).

Таблица 1
Вероятность разрыва и образования спицких структур
при деструкции полиарилатов

Полимер	τ	S	\sqrt{S}	$S + \sqrt{S}$	P_0/q_0	q_0	P_0	S_∞
Д-34	0	1,000	1,000	2,000				
	15	0,920	0,955	1,875				
	30	0,520	0,721	1,240	0,53	0,0605	0,032	0,150
	45	0,410	0,640	1,050				
	60	0,370	0,610	0,980				
Д-17	0	1,000	1,000	2,000				
	15	0,840	0,910	1,750				
	30	0,470	0,680	1,150	0,50	0,062	0,031	0,140
	45	0,355	0,595	0,950				
	60	0,320	0,560	0,880				

Из литературы известно [6-9], что такой расчет неоднократно применялся к различным типам полимеров при действии на них излучений высоких энергий.

Поскольку уравнение (1) выражает определенную зависимость количества спицких структур от энергии, поглощаемой при этом полимером, мы сочли возможным применить его и в нашем случае, когда энергия получается в виде тепловой. Полагая, что поглощение полимером энергии, излучаемой нагревателем (печью), происходит равномерно на всем отрезке времени, мы отнесли все расчеты ко времени нагревания (τ).

На основании измерения количества золь-фракции полиарилатов (табл. 1) был построен график зависимости величины P_0/q_0 от $1/\tau$ (рис. 2). Точка пересечения полученной прямой с осью ординат (при $1/\tau \rightarrow 0$) дает значение P_0/q_0 . Угол наклона прямой графика $S + \sqrt{S}$ от $1/\tau$ дает возможность вычислить q_0 по следующему уравнению:

$$\operatorname{tg} \gamma = 1/q_0 u. \quad (2)$$

Величины вероятностей разрыва (P_0) и образования спицких структур (q_0) при деструкции полиарилатов Д-17, Д-34, определенные из графика, представленного на рис. 2, показали, что в пределах температур $275-350^\circ$ в полимерах преобладают процессы сшивания. Однако из формулы (1) также следует, что при бесконечном увеличении дозы облучения (в нашем случае — времени нагревания) количество растворимой фракции стремится к пределу, который описывается следующим выражением [6, 7]:

$$S_\infty = \frac{P_0}{q_0} + \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 + 4 \frac{P_0}{q_0}} \right) \quad (3)$$

при r (или τ) $\rightarrow \infty$.

Другими словами, кривые накопления гель-фракции при старении полимеров должны приближаться к некоторой асимптоте, которая может быть независимо рассчитана по формуле (3).

Найденные нами значения (рис. 3) показали, что здесь имеется хорошее согласование между рассчитанными и экспериментальными величинами. Предел содержания гель-фракции у полиарилатов Д-17 и Д-34 равен, соответственно, 86 и 85 %. Таким образом, формулы (1) и (2) могут быть использованы для расчета вероятностей разрыва и сплавления полимеров при их термической деструкции.

При высоких температурах наступает более глубокое превращение полимеров: выделяются низкомолекулярные твердые и газообразные про-

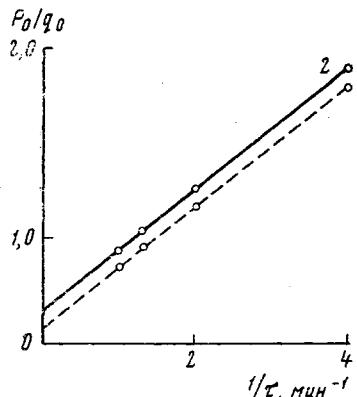


Рис. 2. Зависимость величины $(S_0 + \sqrt{S})$ от $1/\tau$ при старении полимеров Д-17 (1) и Д-34 (2) в вакууме при 350°

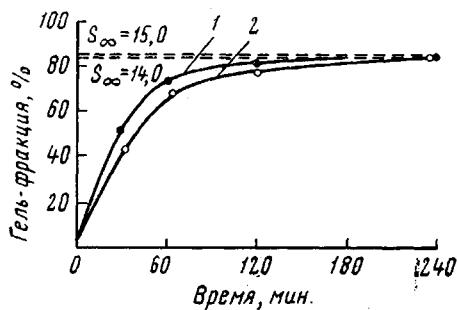


Рис. 3. Зависимость образования геля при старении полиарилатов в вакууме при 350° от времени: 1 — Д-17; 2 — Д-34

дукты деструкции, а также образуется твердый карбонизованный остаток. Основными твердыми низкомолекулярными продуктами деструкции являются дифенил, трифенилметан и бензойная кислота (табл. 2), образование которых происходит в результате гомолитического разрыва сложноэфирных связей, а также связано с другими превращениями по радикальным

Таблица 2

Состав твердых низкомолекулярных продуктов при распаде полиарилатов в вакууме в течение 4 час.

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Суммарное количество, %	Дифенил		Трифенилметан		Бензойная кислота	
			%	моль/моль структурных единиц	%	моль/моль структурных единиц	%	моль/моль структурных единиц
Д-17	400	15,9	11,7	0,367	3,91	0,077	0,20	0,008
		100,0	73,9		24,6		1,51	
	500	26,8	20,6	0,545	5,95	0,099	0,27	0,009
		100,0	76,7		22,4		1,01	
Д-23	400	12,0	9,34	0,244	2,43	0,041	0,21	0,007
		100,0	77,9		20,3		1,75	
	500	19,2	14,1	0,444	4,85	0,095	0,23	0,009
		100,0	73,5		25,3		1,20	
Д-34	400	22,4	17,1	0,462	5,15	0,094	0,12	0,004
		100,0	76,4		23,0		0,53	
	500	28,8	21,8	0,590	6,88	0,117	0,17	0,006
		100,0	75,5		23,9		0,59	

реакциям. Однако, по-видимому, бензойная кислота образуется также путем ионных гидролитических процессов, протекающих за счет воды, остающейся в небольшом количестве после высушивания полимера.

Наряду с твердыми высокомолекулярными остатками и низкомолекулярными соединениями в продуктах распада полиарилатов содержатся

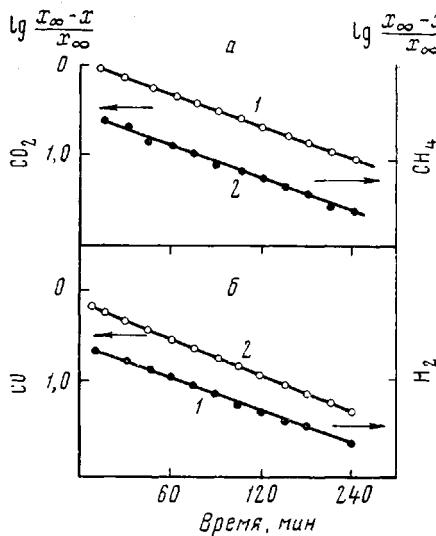
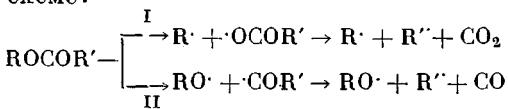


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{x_{\infty} - x}{x}$ от времени для термического разложения полиарилата Д-34:
а: 1 — CO_2 ; 2 — CH_4 ; б: 1 — H_2 ; 2 — CO

начинается при 350° , причем основным компонентом газовой смеси является двуокись углерода, количество которой в 2—3 раза превышает количество окиси углерода.

При температурах выше 425° в продуктах распада полимеров появляется водород, количество которого на порядок меньше, чем выделяющиеся окислы углерода. Следует отметить, что скорость образования водорода из полиарилата Д-17 выше, чем из полиарилата Д-34. Однако мольная доля метана, который выделяется при температурах выше 400° из полиарилата Д-34, больше, чем количество водорода, образующегося при распаде полиэфира Д-17. Водород выделяется также при разложении полиарилата Д-34, но только при температурах выше 450° и в еще меньших количествах, чем при деструкции Д-17. Результаты газового анализа приводят к выводу, что в полиарилатах происходит однотипный гомолитический разрыв сложноэфирных связей с выделением окислов углерода по схеме:



При температурах 350 — 400° доминирует распад по направлению I, а при более высоких температурах — по направлению II, о чем свидетельствует, в частности, уменьшение соотношения $\text{CO}_2 : \text{CO}$ с повышением температуры.

Наличие в газообразных продуктах деструкции полиарилатов водорода (Д-17) и метана (Д-34) позволяет считать, что помимо сложноэфирных

газообразные вещества, которые состоят в основном из окиси и двуокиси углерода; в зависимости от строения полиэфира выделяются также водород (Д-17, Д-34) и метан (Д-34).

Кинетический анализ газовыделения при термодеструкции полиарилатов Д-17 и Д-34 позволяет сделать вывод об общности процессов распада таких полимеров.

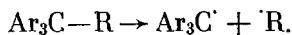
Процессы газовыделения всех исследованных полимеров Д-17, Д-23 и Д-34 протекают как реакции первого порядка, что хорошо видно из приведенного рисунка полулогарифмической кривой распада полиарилата (Д-34) (рис. 4). Видно, что все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. На основании определенных констант скорости были рассчитаны энергии активации процессов образования CO_2 , CO , H_2 и CH_4 для полимеров (табл. 3).

В полиэфирах газовыделение начинается при 350° , причем основным компонентом газовой смеси является двуокись углерода, количество которой в 2—3 раза превышает количество окиси углерода.

Таблица 3
Эффективная энергия активации (E) термодеструкции полиарилатов, ккал/моль

Полимер	E_{CO_2}	E_{CO}	E_{H_2}	E_{CH_4}
Д-23	24,6	22,4	31,8	—
Д-17	23,0	20,9	35,4	—
Д-34	27,8	26,2	36,8	24,8

группы наиболее слабым местом в макромолекулах является связь C—R (или C—H) у центрального углеродного атома *bis*-(метиленфенола), распад которой можно изобразить следующей схемой:



Таким образом, природа заместителя у центрального углеродного атома *bis*-(метиленфенола) оказывает заметное влияние на устойчивость полиарилатов к действию тепла. И безусловно, связи C—Cаром более прочны, чем любые другие C—C-связи или связи C—H. Поэтому в продуктах деструкции полиарилатов D-23 и D-47 мольная доля метана и водорода значительно выше количества выделяющихся дифенила и бензола, которые можно себе представить как продукты отрыва фенильного ядра от центрального углеродного атома *bis*-(метиленфенола).

Выводы

1. Исследована термическая деструкция полиарилатов на основе терефталевой кислоты и ди-(4-оксифенил)метана (D-17), 1,1-ди-(4-оксифенил)-1-фенилэтана (D-34), ди-(4-оксифенил)дифенилметана (D-23).

2. Рассчитана вероятность протекания как деструктивных процессов, так и процессов сшивания. Показано, что вероятность сшивания преобладает при старении полимеров при температурах 275—350°. Установлено, что существует предел содержания гель-фракции.

3. Исследован состав продуктов деструкции при высоких температурах (350—500°). Установлено, что в полиарилатах происходит однотипный гомолитический разрыв сложноэфирных связей с выделением окислов углерода. Показано, что помимо сложноэфирной связи слабым местом в макромолекулах является связь C—R (или C—H) у центрального углеродного атома *bis*-(метиленфенола).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1967

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, серия химич., 1965, 216.
3. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1614, 1965.
4. В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, J. Polymer Sci., C16, 427, 1966.
5. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.
6. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., 249A, 367, 1959.
8. C. V. Stephenson, W. S. Wilcox, J. Polymer Sci., A1, 274, 1963.
9. C. V. Stephenson, B. C. Moses, R. E. Burks, W. C. Coburn, W. S. Wilcox, J. Polymer Sci., 55, 465, 1961.

THERMAL DEGRADATION OF SOME AROMATIC POLYESTERS

I. V. Zhuravleva, V. V. Rode

Summary

Thermal degradation of polyarilates based on terephthalic acid and *bis*-(methylene-phenoxy) (D-17, D-23, D-34) has been studied. At 275—350°C structuration processes dominate. At high temperatures (350—500°C) uniform homolytic scission of ester bonds with carbon oxides evolution occurs. Apart from ester bond the weak bond is C—R (or C—H) at central carbon atom of *bis*-(methylenephenoxy).