

УДК 678.674:678.01:54

О ТЕРМОСТОЙКОСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ
И СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. И. Кульчицкий,
П. Н. Грибкова, В. Г. Данилов*

В литературе имеется мало сведений о термической деструкции ненасыщенных полиэфиров, применяемых для получения армированных пластиков. Некоторые данные о потере веса ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров при нагревании приведены в работах [1—3].

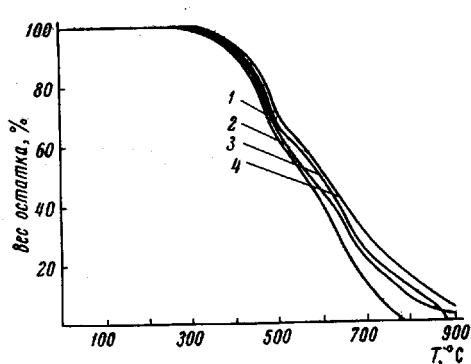


Рис. 1

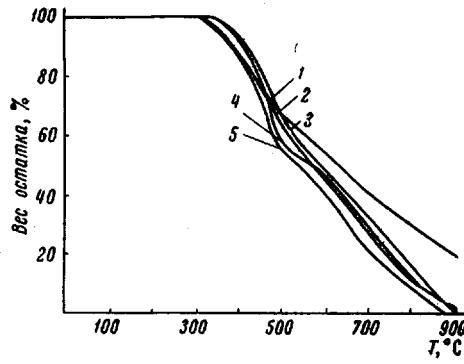


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрические кривые ненасыщенных полиарилатов различного молекулярного веса:

1 — полиарилат 1, 2 — полиарилат 2, 3 — полиарилат 3, 4 — полиарилат 4; $\eta_{\text{пп}} = 0,16$ (1);
 $0,19$ (2); $0,24$ (3) и $0,46 \text{ д.д./г}$ (4).

Номера полимеров соответствуют порядковым номерам полиарилатов в табл. 1.

Рис. 2. Термогравиметрические кривые смешанных полиарилатов различного строения (табл. 1): полиарилаты 10 (1), 11 (2), 9 (3), 6 (4), 7 (5)

Однако, к сожалению, не всегда на основании литературных данных о термодеструкции различных полимеров, в том числе и ненасыщенных полиэфиров, можно установить влияние различных группировок, содержащихся в полимере, на термостойкость, поскольку подход к оценке термостойкости и условия проведения спытов в большинстве случаев различны.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния молекулярного веса и строения полиэфирной цепи на термостойкость ненасыщенных полиарилатов и сополимеров на их основе.

В качестве объекта исследования нами были выбраны смешанные ненасыщенные полиарилаты фенолфталеина, диаллилдиана, фумаровой, терефталевой и изофталевой кислот (см. табл. 1) и сополимеры этих полиарилатов с аллильными и винильными мономерами различного строения.

Оценку термостойкости образцов проводили методом термогравиметрического анализа и изотермического прогрева на воздухе при 300° . Полученные результаты представлены на рис. 1—7 и в табл. 1 и 2.

На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые смешанных полиарилатов фенолфталеина, терефталевой и фумаровой кислот различного молекулярного веса (3000—30 000, $\eta_{\text{пр}} = 0,15—0,46 \text{ дж/г}$).

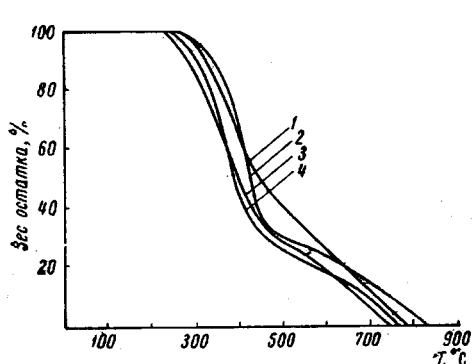


Рис. 3. Термогравиметрические кривые сополимеров (весовое соотношение полиарилат : мономер = 1 : 0,6):
полиарилат 6 с метилметакрилатом (1) и со стиролом (2); полиарилат 7 с метилметакрилатом (3) и со стиролом (4)

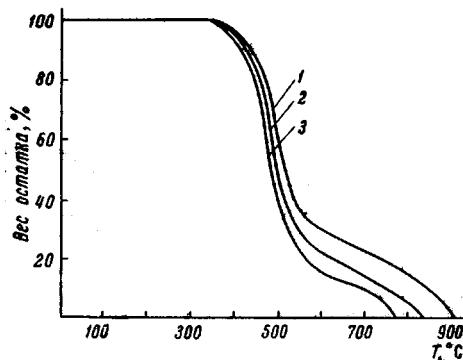


Рис. 4. Термогравиметрические кривые сополимеров ненасыщенного полиарилата 6 и диаллилизофталата, полученные при различном весовом соотношении полиарилат : мономер:
1 — 1 : 2; 2 — 1 : 1; 3 — 1 : 0,6

Их сопоставление показывает, что молекулярный вес полиарилатов не оказывает существенного влияния на начало деструкции полимеров. Однако по мере углубления деструкции потери в весе полимеров несколько уменьшаются с увеличением их молекулярного веса.

Смешанным ненасыщенным полиарилатам фенолфталеина, фумаровой и изофталевой кислот свойственна меньшая термостойкость, чем смешанным ненасыщенным полиарилатам фенолфталеина, диаллилдиана и терефталевой кислоты (ср. кривые 1 и 5, рис. 2).

С увеличением в смешанном полиарилате содержания ненасыщенного бисфенола (диаллилдиана) наблюдается уменьшение потерь веса полимера при его нагревании (ср. кривые 1 и 2, рис. 2), что, по-видимому, обусловлено образованием при этом полимера трехмерного строения с большей частотой поперечных спивок. Увеличение содержания остатков фумаровой кислоты в ненасыщенном полиарилате не приводит к уменьшению потерь веса полимера. Это можно объяснить, с одной стороны, более высоким содержанием в цепи таких полимеров алфатической части и, с другой стороны, тем, что

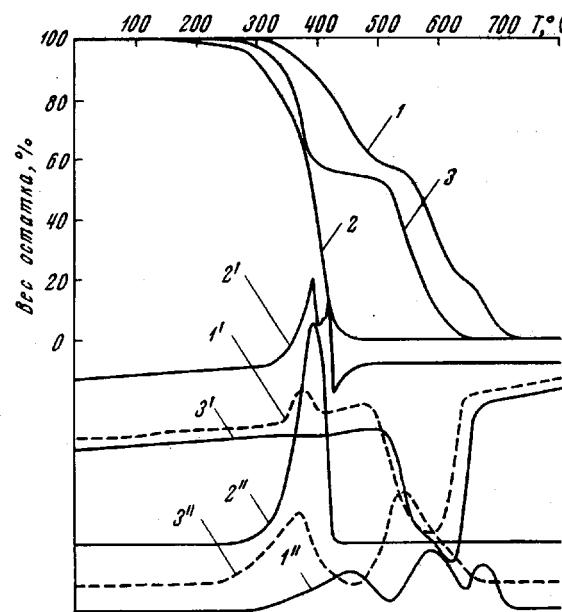


Рис. 5. Кривые дифференциального-термического анализа:
1 — полиарилат 6, 2 — сополимер полиарилата 6 со стиролом, 3 — полистирол; 1, 2, 3 — термогравиметрические кривые; 1', 2', 3' — кривые газовыделения; 1'', 2'', 3'' — кривые тепловых эффектов

такие полиарилаты не склонны к гомоструктурированию. Так, полиарилат 3 (табл. 1), будучи протретым при 280° в течение 10 час., не изменил своей растворимости в органических растворителях, и его $\eta_{\text{пр}}$ оставалась неизменной.

Ненасыщенные полизифиры, содержащие реакционноспособные двойные связи, способны вступать в сополимеризацию с аллильными и винильными

Таблица 1

Характеристика ненасыщенных полиарилатов

Полиарилат, №	Исходные вещества, на основе которых получен полиарилат, моли						$\eta_{\text{пр}}$ в трикрем- зole, при 20° , дл/г	Т. размягч. (в капилля- ре), °C
	фенол- фталеин	хлоран- гидрид терефта- левой кислоты	хлоран- гидрид изофталь- евой кислоты	диаллил- диан	хлоран- гидрид фумаро- вой кис- лоты	2-ал- лилфе- нол		
1	1,25	0,50	—	—	0,50	—	0,16	230—240
2	1,12	0,50	—	—	0,50	—	0,19	280—290
3	1,05	0,50	—	—	0,50	—	0,24	290—300
4	1,02	0,50	—	—	0,50	—	0,46	310—320
5	1,20	0,80	—	—	0,20	—	0,17	270—280
6	1,20	—	0,50	—	0,50	—	0,18	250—260
7	1,20	—	0,80	—	0,20	—	0,18	260—270
8	0,50	1,04	—	0,50	—	0,20	0,57	240—250
9	0,80	1,04	—	0,20	—	0,20	0,80	300—320
10	0,50	—	1,04	0,50	—	0,20	0,22	200—220
11	0,80	—	1,04	0,20	—	0,20	0,34	230—250

мономерами. При этом на термостойкость продуктов сополимеризации, помимо структуры исходных компонентов, оказывает влияние ненасыщенность исходных полиарилатов (см. рис. 3). С увеличением ненасыщенности полиарилата, в процессе его сополимеризации возрастает число сшивок, приходящихся на одну макромолекулу, что и является, по-видимому, причиной возрастаания его термостойкости.

С увеличением содержания мономера в исходной смеси, т. е. с уменьшением соотношения полиарилат : мономер, наблюдается уменьшение термостойкости сополимеров (см. рис. 4). Это обусловлено тем, что в данном случае увеличивается возможность образования из мономера гомополимера или более длинных поперечных сшивок, состоящих из повторяющихся звеньев мономера, в первую очередь подвергающихся деструкции, так как гомополимерам использованных нами мономеров, как видно из табл. 2, свойственна

подчас значительно меньшая термостойкость по сравнению с исходными полиарилатами. Поэтому можно полагать, что при термической деструкции сополимеров в первую очередь деструктируются гомополимер, а также участки сополимера, построенные из звеньев мономеров, применяемых для сополимеризации.

Таблица 2
Потери веса гомополимеров при 300°
на воздухе (%)

Гомополимер	Продолжительность нагревания, часы		
	1	3	6
Полиарилат 6	2	3	3
Полиарилат 10	2	3	3
Полиакрилонитрил	16	17	19
Политриаллициан-урат	13	17	21
Полидиаллилизофталат	18	19	22
Полидиаллилфталат	35	45	50
Полиметилметакрилат	86	100	100
Полиаллилметакрилат	24	29	32
Полидиметакрилат этиленгликоля	39	54	59
Полистирол	22	37	48

подчас значительно меньшая термостойкость по сравнению с исходными полиарилатами. Поэтому можно полагать, что при термической деструкции сополимеров в первую очередь деструктируются гомополимер, а также участки сополимера, построенные из звеньев мономеров, применяемых для сополимеризации.

Это подтверждается, в частности, и S-образным характером термогравиметрических кривых, свидетельствующим о наличии двух основных процессов деструкции сополимеров.

С целью более детального исследования этого вопроса был проведен дифференциально-термический анализ полиарилата 6, полистирола и сополимера полиарилата 6 со стиролом. Полученные результаты представлены на рис. 5. Их сопоставление позволяет сделать вывод, что за первую стадию деструкции сополимера ответственные участки цепи, состоящие из звеньев винильного мономера, использованного для сополимеризации (в данном случае — стирола). Этот вывод подтверждается также результатами хроматографического анализа продуктов деструкции сополимера на этой стадии, которые состоят, в основном, из стирола.

На рис. 6 приведены термогравиметрические кривые сополимеров смешанных полиарилатов (рис. 6, а — полиарилат 2 и рис. 6, б — полиарилат 10) с различными мономерами. Как видно из рисунка, наибольшая термостойкость свойственна сополимерам ненасыщенных полиарилатов с такими четырехфункциональными мономерами, как метакрилат 2-аллилфенола и диаллилфталаты. Использованные для сополимеризации мономеры по увеличению термостойкости полученных сополимеров можно расположить в такой последовательности: акрилонитрил, метакрилат 2-аллилфенола, триаллилцианурат, диаллилфталаты, стирол, диметакрилат этиленгликоля, метилметакрилат, аллилметакрилат.

Среди использованных нами мономеров особое место занимает акрилонитрил, полимеры на основе которого способны при нагревании образовывать термостойкие циклические структуры, содержащие гетероатом азота. Так, на рис. 6, а кривая 1 соответствует сополимеру акрилонитрила с полиарилатом 2, подвергнутому термообработке при 250° в течение 6 час. Как видно из этого рисунка, данным сополимерам свойственна значительно более высокая термостойкость, чем сополимерам, предварительно не подвергнутым термообработке (см. кривую 2).

Из рассмотрения сополимеров других мономеров видно, что наибольшей термостойкостью обладают сополимеры на основе мономеров, содержащих ароматическое ядро и небольшую алифатическую часть.

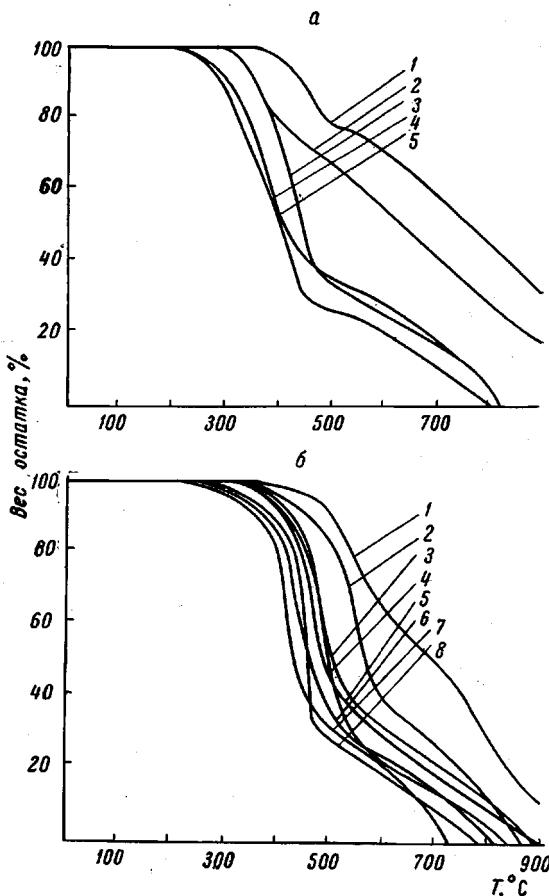
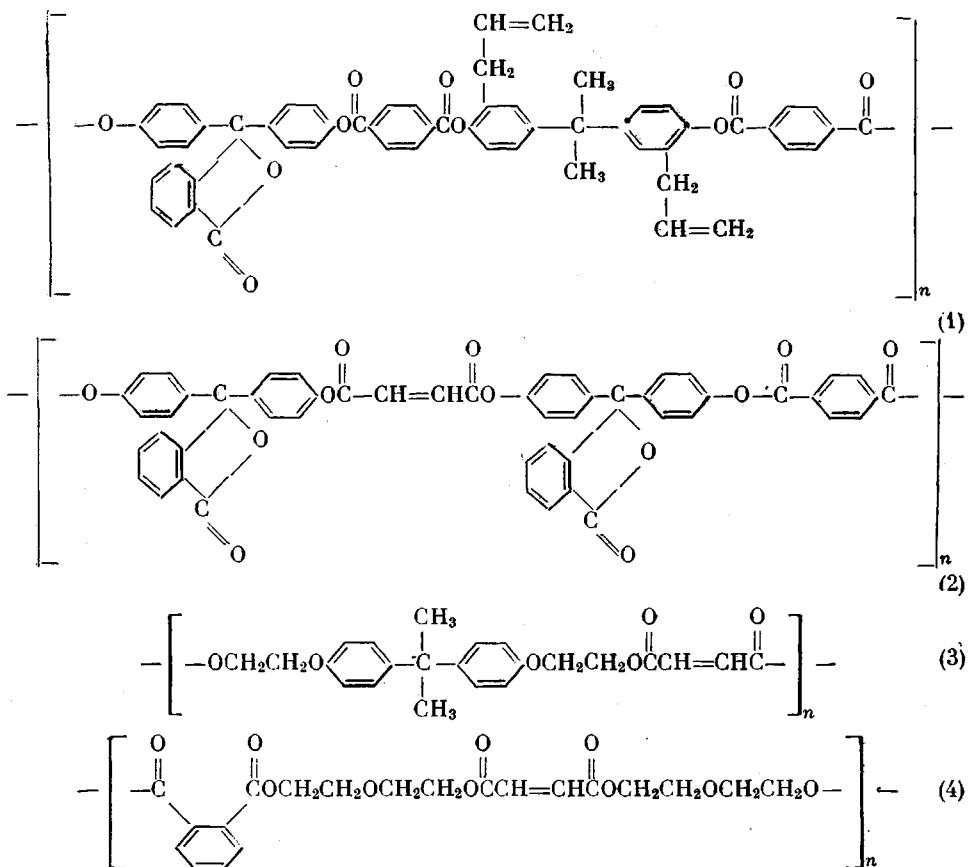


Рис. 6. Термогравиметрические кривые сополимеров ненасыщенного полиарилата 2 (а) и полиарилата 10 (б):

1 — с акрилонитрилом (после термообработки); 2 — с акрилонитрилом (без термообработки); 3 — с триаллилциануратом; 4 — с метакрилатом 2-аллилфенола; 5 — с диаллилфталатом (а) и диаллилизофталатом (б); 6 — со стиролом; 7 — с диметакрилатом этиленгликоля; 8 — с метилметакрилатом

На термостойкость сополимеров существенное влияние оказывает строение исходных полиэфиров. На рис. 7 приведены термогравиметрические кривые сополимеров стирола с полиэфирами следующей структуры:



Как видно из этого рисунка, увеличение содержания в ненасыщенном полиэфире алифатической части приводит к понижению термостойкости сополимеров на их основе. Замена остатков ненасыщенной фумаровой кислоты в цепи полиарилата остатками ароматического ненасыщенного бисфенола (диаллилдиана) способствует увеличению термостойкости (ср. кривые 1 и 5 рис. 2) полиарилатов и сополимеров на их основе.

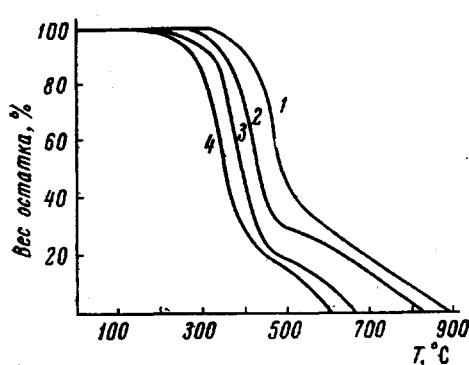


Рис. 7. Термогравиметрические кривые сополимеров ненасыщенных полиэфиров различного химического строения со стиролом

Обозначения см. в тексте

циальный термический анализ, совмещенный с термогравиметрией, проводили на дифференциальном термографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдай.

Экспериментальная часть

Полиэфиры и сополимеры были синтезированы по методикам, описанным ранее [4, 5].

Термогравиметрические кривые были сняты в атмосфере воздуха на установке, сконструированной в ИОНХ АН ССР [6]. Скорость повышения температуры составляла 20 град/мин. Нагревали полимера — 20 мг. Дифференциальный термический анализ, совмещенный с термогравиметрией, проводили на дифференциальном термографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдай.

Анализ продуктов деструкции сополимера полиарилата 3 со стиролом проводили газожидкостным хроматографом (Хром-2) при 100°, используя в качестве жидкой фазы апиенон *L*, нанесенный на хромосорб *W*.

Выводы

1. Изучено влияние молекулярного веса и химического строения полимерной цепи на термостойкость ненасыщенных полиарилатов и сополимеров на их основе.

2. Показано, что на термостойкость продуктов сополимеризации существенное влияние оказывает строение ненасыщенного полиэфира и мономера, применяемого для спшивания. Наличие алифатических участков в сополимере способствует понижению тепло- и термостойкости сополимеров.

3. Увеличение ненасыщенности исходного полиарилата, а также увеличение соотношения полиарилат : мономер приводит к повышению термостойкости сополимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, Е. И. Чубисова, Э. Г. Гринцерг, З. В. Михайлова, Е. Л. Каганова, Пласт. массы, 1965, № 5, 5.
2. V. Zvonarj, Chemiczny prymysl, 6, 321, 1962.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, В. И. Кульчицкий, Высокомолек. соед., 8, 109 1966.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., 7, 457, 1965.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. И. Кульчицкий, Б. В. Локшин, Г. З. Миркин, Высокомолек. соед., А10, 1108, 1968.
6. В. П. Быков, А. С. Христианов, Заводск. лаб., 29, 1267, 1963.

THERMOSTABILITY OF UNSATURATED POLYESTERS AND COPOLYMERS ON THEIR BASIS

*S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, V. I. Kul'chitskii,
P. N. Gribkova, V. G. Danilov*

Summary

Effects of molecular weight and structure of polymer chain on thermostability of unsaturated polyarylates and copolymers on their basis have been studied. Copolymers with tetrafunctional monomers and acrylonitrile possess high heat- and thermostability.
