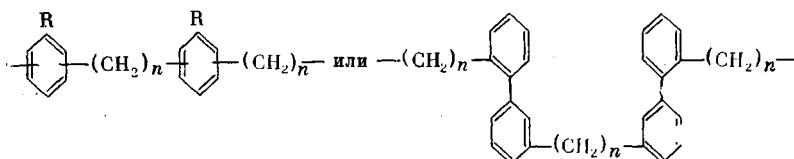


ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

И. И. Юкельсон, А. Б. Назарова, В. И. Гармонов

Полимеры, содержащие в основной цепи ароматические циклы, обладают повышенной термостабильностью. Поэтому большое внимание уделяется веществам, имеющим структуру, подобную полифенилену. В [1] приведены экспериментальные данные, показывающие, что алкилполифенилены, синтезированные по реакции Фриделя — Крафтса, термо- и радиационностабильны. В связи с этим представляет интерес исследование термостойкости полиариленалкилов [2—4], получаемых в присутствии безводного хлористого алюминия и содержащих в основной цепи наряду с ароматическими ядрами и метиленовые группы



где R — H, галоген, алкил, $n \geq 1$.

Для исследования процесса термодеструкции полиариленалкилов применяли метод изотермического термогравиметрического анализа в сочетании с изучением кинетики выделения продуктов распада и их состава.

Экспериментальная часть

Изучение кинетики выделения продуктов распада (газообразных веществ) и их состава проводили на установке, состоящей из электрической печи, электронного потенциометра типа ЭПП-09, повторителя со сдвигом П1С, реле соотношения РС-33А (прибор системы АУС) и вторичного прибора типа 1РЛ-29А (прибор системы АУС).

Система приборов П1С, РС-33А и 1РЛ-29А служила для замера и регистрации давления летучих продуктов термического разложения. Так как приборы системы АУС работают с входным давлением 0,2—1 кГ/см² (унифицированный сигнал), то для сдвига диапазона измеряемых давлений в сторону нуля и был использован повторитель со сдвигом. Предварительные опыты показали, что максимальное давление газообразных продуктов деструкции полиариленалкилов в системе достигает 200—300 мм рт. ст. Поэтому для уменьшения диапазона измеряемых давлений, регистрируемых прибором 1РЛ-29А, было применено реле соотношения РС-33А.

Анализ газовой фазы производили параллельно на двух хроматографах: ХЛ-4 (определяли соотношение количеств водорода и метана) и Цвет-1 с ионизационно-пламенным детектором (определяли соотношение количеств метана, фракций этилена, пропана, пропилена и бутиленов).

В термостате хроматографа ХЛ-4 была поставлена колонка длиной 2 м, заполненная силикагелем С-4, а в термостате Цвет-1 — колонка длиной 5 м, заполненная инженским кирпичом (фракция 0,25—0,5 мм) с нанесенным на него в количестве 20 вес.% сложным эфиром триэтиленгликоля и нормальной масляной кислоты.

Для исследований были синтезированы полифениленэтил (мол. вес 1740), политолуиденэтил (1530), полиэтилфениленэтил (1060), поликумиленэтил (1320) и полихлорфениленэтил (3850). Полимеры представляли собой вязкие жидкости или твердые вещества (полидифениленэтил) с температурой размягчения 45—50°.

Методика синтеза, состав и структура этих полимеров описаны в работах [2—5]. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом. Вычисления производили по уравнению Штаудингера — Марка; численные значения констант для растворов полиариленалкилов в бензоле приведены в [5].

Результаты и их обсуждение

Кинетику процесса термической деструкции полиариленалкилов, определяемую по возрастанию давления в закрытой системе, изучали в интервале температур 300—600°. Ниже 300° заметного газовыделения не наблюдалось. Состав газов исследовали только у смол, которые подвергали пиролизу при 400—500°.

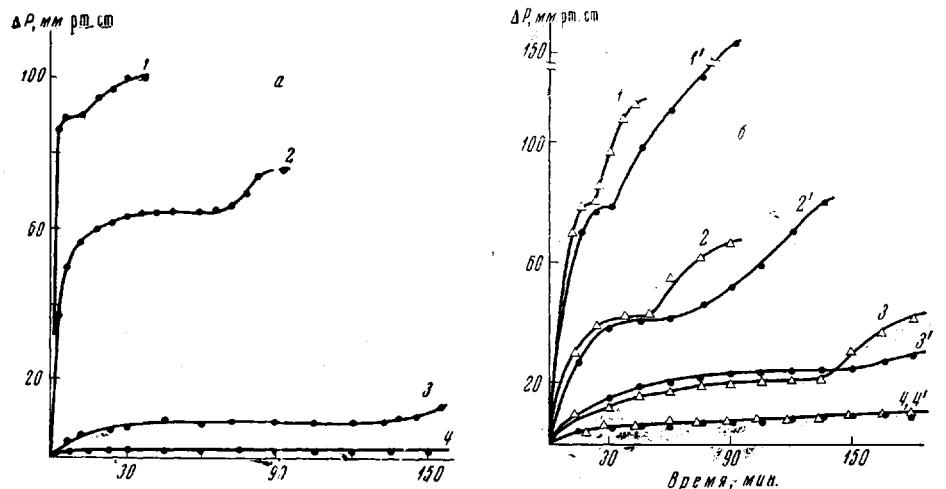


Рис. 1. Кинетика деструкции полифениленэтила, определенная по возрастанию давления в закрытой системе:
а: полифениленэтил: 1 — 500; 2 — 450; 3 — 400; 4 — 350°; б: полизтилфениленэтил (1—4) и поликумиленэтил (1'—4'); 1, 1' — 500, 2, 2' — 450, 3, 3' — 400, 4, 4' — 350°

На рис. 1 приведены кинетические кривые деструкции полифениленэтила, полизтилфениленэтила и поликумиленэтила при различных температурах нагревания. Полученные данные показывают, что наибольшее газовыделение наблюдается при разложении поликумиленэтила, а наименьшее — полифениленэтила.

Преобразование полученных интегральных кривых в дифференциальные и определение начальных скоростей процессов деструкции позволили получить зависимость логарифма начальной скорости процесса от обратной температуры (рис. 2). Температурная зависимость процесса деструкции (в начальный момент) достаточно хорошо согласуется с уравнением Аррениуса. Энергия активации по данным рис. 2 для перечисленных выше полимеров составляет 23,4; 15,1 и 13,1 ккал/моль соответственно.

Авторы [6], изучая термическую деструкцию полибензиловых полимеров, нашли, что газовыделение повышается с увеличением степени замещения в бензольном ядре. Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что и увеличение размеров заместителя оказывает такое же влияние.

Термораспад всех исследуемых полимеров (рис. 1) имеет ступенчатый характер. Быстрый рост давления на начальных участках сменяется резким уменьшением скорости деструктивных процессов и появлением горизонтального участка на кинетических кривых. Длина горизонтального участка уменьшается с увеличением температуры и зависит от типа полимера (наибольшая длина при одной и той же температуре — у полифениленэти-

ла). За горизонтальной площадкой вновь следует участок увеличения скорости процесса.

Кинетические кривые подобной формы были получены Райтом [7] при термической деструкции полидихлор- и политетрахлорфениленэтила, а также в [8] при пиролизе полифениленвиниленов.

Райт считает, что на первой стадии происходит деструкция низкомолекулярных фракций, поэтому средний молекулярный вес повышается, а более высокомолекулярные вещества термостабильнее, чем и обусловлено появление горизонтальной площадки на кинетических кривых. Затем начинается разложение полимера с образованием кокса.

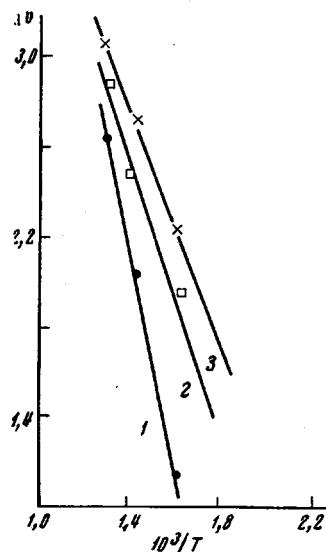


Рис. 2. Зависимость логарифма начальной скорости деструкции от обратной температуры: 1 — полифениленэтил; 2 — полиэтилфениленэтил; 3 — поликумиленэтил

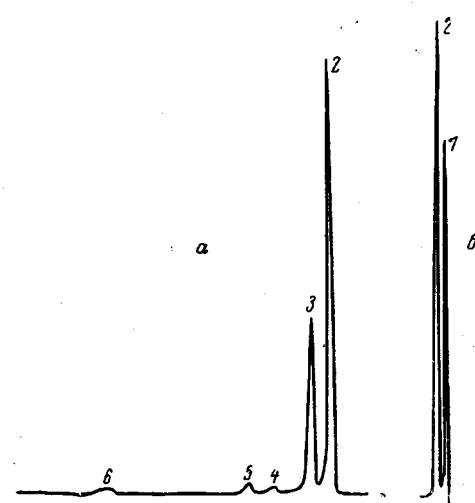


Рис. 3. Хроматограммы продуктов термического разложения полиэтилфениленэтила (газовая фаза):
а — получена на хроматографе Цвет-4; б — на хроматографе ХЛ-4: 1 — H_2 , 2 — CH_4 , 3 — C_2H_4 + C_2H_6 , 4 — C_3H_8 , 5 — C_4H_8 , 6 — C_4H_6

Берлин и сотрудники объясняют появление плато на кинетических кривых деструкции полифениленвинилов образованием более термостабильных полимеров в результате полиреакций (квазирадикальной полимеризации). Участок, следующий за горизонтальной площадкой — следствие ароматизации (переход к графитоподобной структуре) образовавшихся стабильных веществ в результате их термической деструкции.

В процессе термической деструкции полиариленалкилов наблюдалось увеличение вязкости исходных полимеров и образование гель-фракции. Конечными продуктами пиролиза являются газообразные (некоторое количество парообразных) и неплавкий, нерастворимый, хрупкий пористый остаток.

На рис. 3 приведена хроматограмма, характеризующая качественный и количественный состав газовой фазы в процессе деструкции полиэтилфениленэтила. Расчет состава газовой фазы показал, что основными компонентами являются метан и этан-этиленовая фракция, а состав газовой фазы меняется незначительно.

Изменение содержания компонентов в газообразных продуктах термической деструкции полигидриденэтила, полиэтилфениленэтила и поликумиленэтила в зависимости от температуры деструкции показано на рис. 4.

В состав газовой фазы также входят водород, пропилен и бутилены. Их количество в зависимости от температуры и строения полимера изменяется.

нялось для водорода в пределах 0,5—1,3, для пропилена 0,4—3,8 и для бутиленов — 0,5—4,0 вес. %.

Во всех рассмотренных случаях выделяется много метана. Образование его, очевидно, связано с особенностью строения изучаемых полимеров (наличие $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ мостика между ароматическими ядрами) и является результатом вторичных реакций.

Наиболее слабыми местами в структуре этих полимеров являются связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, находящиеся в β -положении к двойным связям. Их разрыв

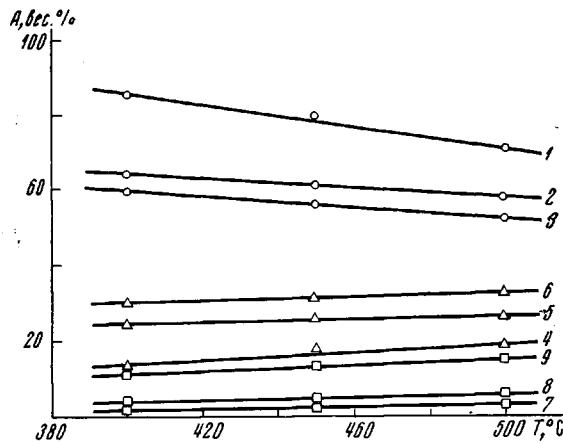
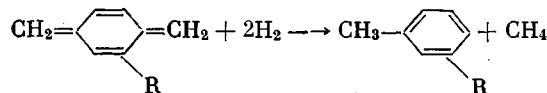


Рис. 4. Зависимость состава газовой фазы (A) от температуры нагревания:

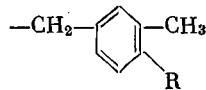
1, 4, 7 — полиголуиленэтил; 2, 6, 8 — полиэтилфениленэтил; 3, 5, 9 — поликумиленэтил; 1—3 — метан, 4—6 — этиан и этилен, 7—9 — пропан

должен привести к образованию двух радикалов, которые распадаются далее по цепному механизму до мономера с хиноидной структурой, что повышает их стабильность [9].

Метан может образовываться в результате вторичных реакций гидроалкилирования мономерных молекул хиноидной структуры

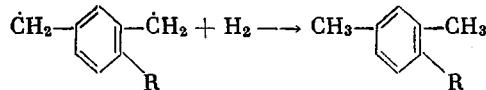


или в результате гидродеалкилирования молекул типа

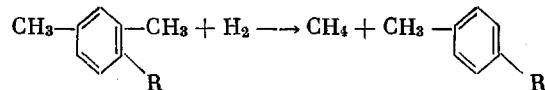


образующихся при диспропорционировании свободных радикалов.

Возможно также, что образующиеся мономерные бирадикалы сначала гидрируются до производных ксиолла, которые затем гидродеалкилируются



и далее



Рассматриваемый механизм подтверждает наличие бензола и его производных в продуктах термического разложения полиариленалкилов (рис. 5).

При реакции гидродеалкилирования возможно образование и этана, который дегидрируется до этилена.

Образование дополнительных количеств метана (рис. 4) (политолуилен-этил), этан-этилена (полиэтилфениленэтил) и пропана (поликумиленэтил), вероятно, идет по той же реакции гидродеалкилирования, причем водород взаимодействует, по-видимому, не только с мономерными молекулами, получившимися в результате цепного разложения макромолекулярных радикалов, но и с алкильными группами самих полимерных молекул и радикалов.

Изучение изменения молекулярного веса растворимой части продуктов деструкции, а также количественное определение гель-фракции показало, что молекулярный вес полимеров при термической деструкции возрастает, а скорость увеличения молекулярного веса повышается с ростом температуры. Так, молекулярный вес полиэтилфениленэтила в процессе деструкции при 300° за 100 час. увеличивается с 1060 до 3100, при 350° за 15 час. — до 2700, а при 400° за 5 час. — до 2800.

Интересно отметить, что образование гель-фракции наблюдалось только при температурах опыта выше 300° и что с повышением температуры скорость образования и доля ее возрастает (при 400° она появлялась через 9 час. нагревания, при 500° — через 20 мин.). Аналогичная зависимость наблюдалась и при увеличении времени пиролиза. В начальный период гель-фракция представляет собой эластичную массу, хорошо набухающую

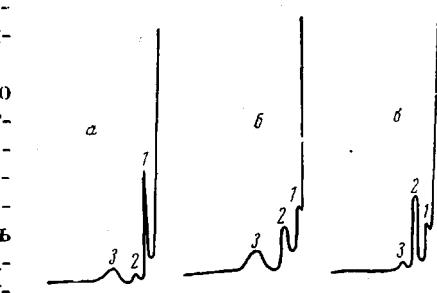


Рис. 5. Хроматограммы паров, образующихся при деструкции политетиленэтила (a), политеилфениленэтила (b) и поликумиленэтила (c); время, прошедшее с начала опыта — 2 часа, 450° :

1 — бензол, 2 — толуол, 3 — ксиол

в бензole. По мере протекания процесса она приобретает все большую твердость, и к концу пиролиза остаток обладает хрупкостью и совершенно нерастворим в бензole. Измерения степени набухания показали, что возрастание жесткости гель-фракции с увеличением температуры и длительности процесса связано с повышением густоты перечных связей.

Происходящие изменения влияют и на фракционный состав полимера. Результаты, полученные при фракционировании исходного образца политеилфениленэтила и образца после нагревания в течение 100 час. при 300° , представлены в виде дифференциальных кривых молекулярно-весового распределения (МВР) (рис. 6). Наблюданное сужение пика показывает, что

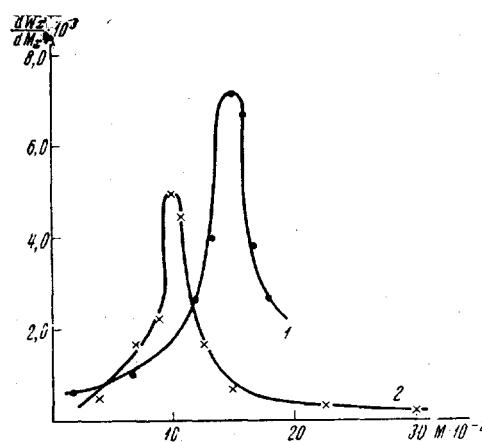


Рис. 6. Дифференциальные кривые МВР политеилфениленэтила:

1 — исходный полимер; 2 — после нагревания при 300° в течение 100 час.

продукт деструкции становится более однородным. Вместе с тем, уменьшается доля низкомолекулярных и появляется некоторое количество молекул большей длины, чем в исходном полимере. Это можно объяснить одновременным протеканием деструкции и образованием высокомолекулярного полимера в результате полиреакций.

Изучение кинетики процесса термической деструкции на образцах

полиэтилфениленэтила с различным молекулярным весом при 500° показало, что во всех случаях происходит увеличение молекулярного веса, а конечным продуктом является спицкий полимер (табл. 1).

Основываясь на приведенных экспериментальных результатах и литературных данных, можно сделать вывод о том, что при деструкции полиариленалкиловых смол происходит два процесса: деструкция и полиреакции с образованием высокомолекулярного продукта.

Таблица 1

Изменение молекулярного веса и количества гель-фракции полимеров в процессе деструкции при 500°

Полимер	Мол. вес исходного полимера	Mол. вес	Гель-фракция, %	Mол. вес	Гель-фракция, %	Mол. вес	Гель-фракция, %
		продолжительность нагревания, мин.					
		20		40		60	
Фракции полиэтилфениленэтила:							
I	2400	3800	30	7240	48		
II	900	6450	44		Спичтый		
III	450		Спичтый				
Полифениленэтил	1740	4300	37	7100	54		
Поликумиленэтил	1320	2630	—	4360	30	5970	70

Исследуемые полимеры обладают достаточно высокой термостойкостью. Нами найдено, что величина относительной термостойкости исследуемых полимеров (температура, при которой происходит потеря 50% веса при нагревании в течение 2 час.) уменьшается в ряду полифениленэтил (430°), полиэтилфениленэтил (420°), поликумиленэтил (400°).

Таблица 2

Радиационная стабильность полиариленалкилов

Доза облучения $D \cdot 10^{-6}$, р	Вязкость образцов, пазы			
	полифениленэтил	полихлорфениленэтил	полиэтилфениленэтил	полидифениленэтил
—	37,5	53	26	120
24,9	35,0	50	26	—
55,5	40,0	55	27	120
225	—	89	27	—
722,5	40,0	156	42	118
1030	55,0	280	52	132

Наряду с изучением характера термической деструкции была определена радиационная стабильность полиариленалкилов к γ -излучению. Образцы запаивали в стеклянные ампулы и подвергали облучению γ -лучами Co^{60} . Критерием сравнения радиационной стабильности служило изменение вязкости образцов, которую определяли на реовискозиметре Гепплера при 20° (кроме полидифениленэтила, вязкость которого определяли на консистометре Гепплера при 50°). Результаты испытаний сведены в табл. 2.

Наиболее стойким к γ -лучам оказался полидифениленэтил, наименее — полихлорфениленэтил. Введение алкильных групп как и при воздействии температуры уменьшает стабильность полимеров, а дополнительное бензольное кольцо в основной цепи увеличивает ее.

Выводы

1. Исследована термическая деструкция полиариленалкилов и показано, что при этом протекают два процесса: деструкция и полиреакции с образованием высокомолекулярного продукта.

2. Изучен состав газовой фазы и его изменение в зависимости от температуры и времени деструкции. Найдено, что основными газообразными продуктами деструкции являются метан, этан-этиленовая фракция и состав газовой фазы меняется незначительно с изменением температуры процесса.

3. Установлено, что изучаемые полимеры термо- и радиостойкости. Наиболее стойким к γ -лучам является полидифенилэтил, а наименее — полихлорфениленэтил.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
19 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Collerius, Chem. Engng Data, 6, 118, 1961.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Г. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 172.
3. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Г. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1005.
4. И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова, О. Г. Колесникова, Высокомолек. соед., 8, 481, 1966.
5. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 153, 1966.
6. J. Lancaster, B. Wright, W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1955, 1965.
7. Б. Райт, Химия и технология полимеров, 1961, № 3, 88.
8. А. А. Берлин, Г. В. Белова, О. Г. Сельская. Пласт. массы, № 8, 3.
9. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров изд-во «Мир», 1967, стр. 293.

A STUDY OF THE THERMODEGRADATION OF POLYARYLENALKYLS

I. I. Yukel'son, A. B. Nazarova, V. I. Garmonov

Summary

The kinetics of polyarylenalkyls was studied. It was found that during the thermodegradation of these polymers, degradation of long chains and reactions between short chains occur. By studying the composition of the gaseous phase it was established that methane, ethane, and ethylene are the main components, and that the composition of the gaseous phase undergoes little change during the experiment. It was established that the polymers are thermostable and radiation stable.