

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1975

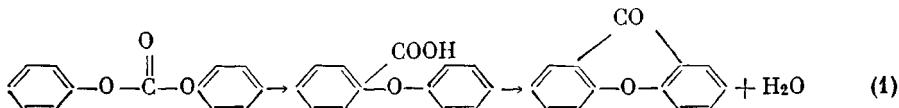
УДК 541(64+515)

РОЛЬ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

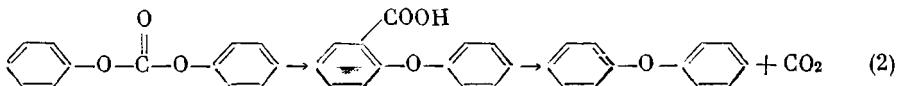
Л. И. Данилина, С. А. Мотов, А. Н. Праведников

Исследованы продукты высокотемпературной деструкции трех ароматических поликарбонатов и модельных соединений — дифенилкарбоната и фенилбензоата. Показано, что одним из возможных путей термодеструкции ароматических поликарбонатов является распад карбонатных групп в результате их реакции с атомарным водородом, образующимся при присоединении активных радикалов к фениленовым звеньям полимера.

В работе [1] было показано, что термическая деструкция дифенилкарбоната протекает главным образом по гидролитическому механизму за счет воды, образующейся в результате изомеризации дифенилкарбоната до *o*-феноксибензойной кислоты и последующей ее дегидроциклизации до ксантона

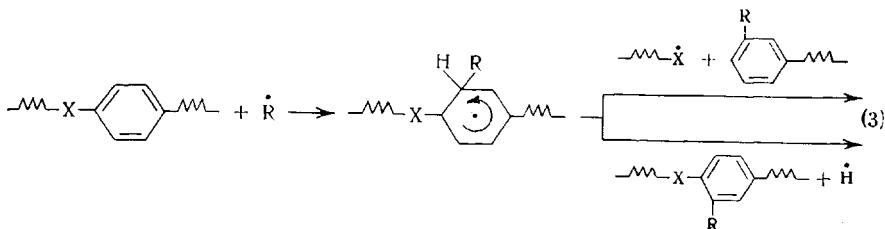


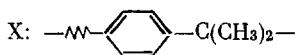
В дальнейшем эти представления были распространены и на термическую деструкцию поликарбонатов на основе бисфенола A [2]. Однако результаты, приведенные в той же работе, показывают, что при температурах выше 400° реакция циклизации *o*-феноксибензойной кислоты в заметной степени подавляется реакцией декарбоксилирования кислоты, приводящей к образованию дифенилоксида



В случае полимеров эта реакция должна приводить к замене дифенилкарбонатных звеньев на дифенилоксидные, к подавлению процессов гидролитического распада полимерных цепей и изменению механизма термического распада полимера.

Ранее при исследовании термического распада ароматических полисульфонов и соответствующих модельных соединений [3, 4] нами было показано, что при термораспаде полимеров с ароматическими циклами в основной цепи существенную роль играют цепные свободно-радикальные процессы, включающие присоединение высокоактивных радикалов $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$, H^\cdot , CH_3^\cdot к фениленовым звеньям и последующий распад образующихся при этом нестабильных циклогексадиенильных радикалов

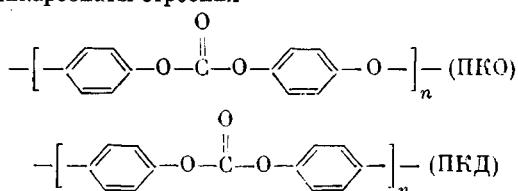




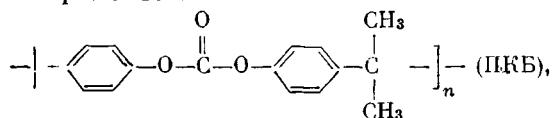
Можно предполагать, что при высокотемпературном распаде ароматических поликарбонатов реакции этого типа также будут играть заметную роль.

Для выяснения механизма термораспада карбонатных групп было также проведено сравнительное изучение высокотемпературной деструкции дифенилкарбоната и фенилбензоата, поскольку можно было ожидать, что различие в составе продуктов деструкции этих соединений позволит разграничить гидролитические и свободно-радикальные процессы.

Исследованные поликарбонаты строения



получали реакцией переэтерификации соответствующих бисфенолов дифенилкарбонатом в расплаве по методике, описанной в работе [5]. После синтеза полимеры очищали двукратным переосаждением из растворов в ДМФ (ПКО) и N-метилпирролидоне (ПКД) в этиловый спирт и сушили в вакууме при температуре 150° в течение 10 час. Логарифмическая вязкость полученных поликарбонатов в ДМФ ($c=0,5 \text{ г/дл}$), измеренная при 25°, составляет 0,1 дл/г (ПКО) и 0,2 дл/г (ПКД). Поликарбонат, имеющий строение мономерного звена



представлял собой промышленный продукт, который перед исследованием очищали так же, как полимеры ПКО и ПКД. Логарифмическая вязкость раствора этого полимера в хлороформе равна 0,7 дл/г. Модельные соединения дифенилкарбонат (ДФК) и фенилбензоат (ФБ) очищали сублимацией в вакууме при 100°. Температуры плав-

Таблица 1

Состав жидких продуктов деструкции ДФК и ФБ (500°, 1 час)

Продукты деструкции	ДФК	ФБ	Продукты деструкции	ДФК	ФБ
	отн. %	отн. %		отн. %	отн. %
Бензол	3,0	24,0	Неидентифицированное соединение 1	4,8	4,8
Фенол	55,5	47,5	Неидентифицированное соединение 2	0,3	2,0
Дифенил	—	8,0	4-Фенилфенилбензоат	—	4,5
Дифенилоксид	28,0	—	4-Фенилдифенилкарбонат	0,1	—
2-Оксидифенилоксид	8,2	5,7			
4-Оксидифенилоксид	—	3,5			

ления этих соединений после очистки составляли 78—79 и 69—70° соответственно. Жидкие продукты термораспада* поликарбонатов и модельных соединений анализировали на газожидкостном хроматографе ЛХМ-7А при программированном подъеме температуры термостата колонок от 50 до 300°. В качестве неподвижной фазы использовали силиконовый каучук на хромосорбе, газ-носитель — гелий. Газообразные продукты анализировали на масс-спектрометре МИ-1305.

Данные по термической деструкции ДФК и ФБ при 500° приведены в табл. 1 и 2. Видно, что одним из основных продуктов распада этих мо-

* Термическую деструкцию полимеров и модельных соединений проводили в вакууме. Продукты, образующиеся при распаде полимеров, собирали в ловушку, окладываемую жидким азотом.

дельных соединений является фенол. Однако очень высокое содержание CO в продуктах деструкции ФБ показывает, что гидролиз не является основной реакцией образования фенола. Как уже указывалось выше, по аналогии с термической деструкцией ароматических полисульфонов, можно предположить, что и при высокотемпературном распаде ДФК и ФБ существенную роль играют цепные свободно-радикальные процессы, инициируемые радикалами, образующимися при мономолекулярном распаде

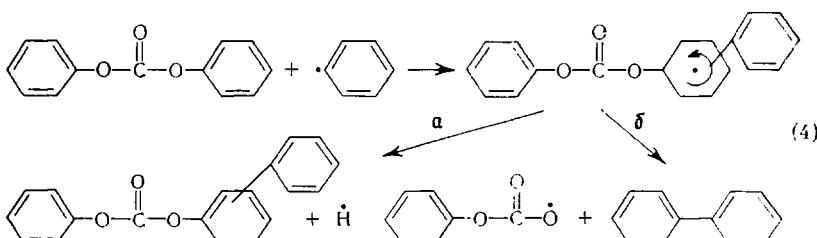
исследуемых соединений по $\text{C}-\text{O}$ -связи. О возрастании роли этих процессов с ростом температуры свидетельствует рост выхода CO при повышении температуры деструкции ДФК от 360 до 500° (табл. 2). Присутствие фенилдифенилкарбоната и фенилфенилбензоата в продуктах деструкции ДФК и ФБ соответственно, а также более высокомолекулярных соединений полифениленовой структуры показывает, что образующиеся при распаде исследованных соединений фенильные радикалы достаточно эффективно перехватываются фениленовыми группами, причем образующиеся в результате этого радикалы циклогексадиенильного типа распадаются преимущественно путем выброса водорода (реакция 4а), а не разрыва $\text{Ar}-\text{O}$ -связи (реакция 4б), на что указывает отсутствие дифенила в продуктах деструкции ДФК.

Таблица 2

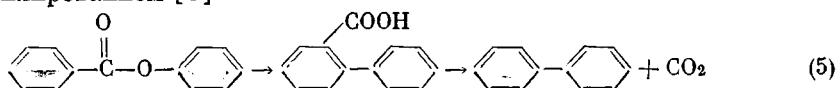
Состав газообразных продуктов деструкции ДФК и ФБ (отн. %)

Газ, %	T, °C		
	360 *	450	500
	ДФК	ДФК	ФБ
CO	0,5	16,0	71,0
CO ₂	99,5	84,0	29,0
			76,0
			24,0
			21,0

* Результаты взяты из работы [1].

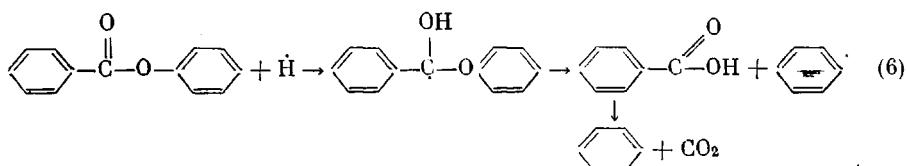


Высокий выход дифенилоксида в случае деструкции ДФК и его отсутствие в продуктах деструкции ФБ показывает, что дифенилоксид образуется не в результате рекомбинации фенильного и феноксильного радикалов, а скорее всего в результате изомеризации ДФК до *o*-феноксибензойной кислоты и ее последующего декарбоксилирования (реакция 2). Аналогично образование дифенила в случае ФБ не может быть объяснено рекомбинацией фенильных радикалов (отсутствие дифенила в продуктах деструкции ДФК). Возможно, что и в этом случае образование дифенила связано с изомеризацией ФБ до *o*-карбоксидифенила и его последующим декарбоксилированием [6]

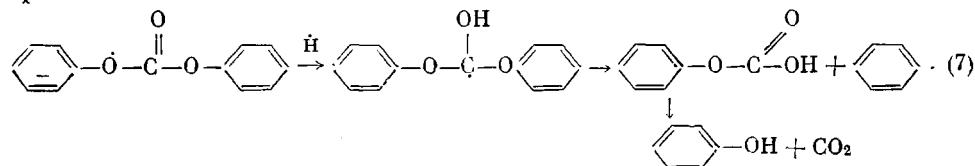


Высокое содержание бензола в продуктах деструкции ФБ, в 8 раз превышающее его содержание в продуктах распада ДФК, показывает, что основной реакцией, приводящей к образованию бензола, не являются ни рекомбинация фенильного радикала с атомарным водородом, ни отрыв водорода от бензольного кольца фенильным радикалом. Вероятно, что образование бензола при термодеструкции ФБ связано с протеканием хорошо известной реакции присоединения свободных радикалов, в данном

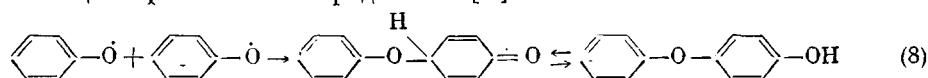
случае атомарного водорода, к карбонильной группе [7] с последующим распадом образующегося радикала на бензойную кислоту и фенильный радикал. Декарбоксилирование кислоты и приводит к образованию бензола



В случае ДФК аналогичная реакция должна приводить к образованию фенола

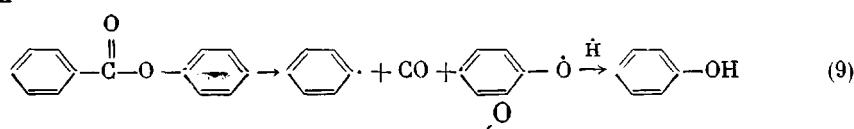


Образование оксидифенилоксидов, по всей вероятности, связано с рекомбинацией феноксильных радикалов [8]



Основной реакцией, приводящей к образованию фенола в случае ФБ,

по-видимому, является мономолекулярный распад $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ связи, на что указывает высокое содержание окиси углерода в летучих продуктах деструкции



В случае деструкции ДФК, прочность $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ связи в котором существенно выше, чем в ФБ, наряду с рассмотренной выше реакцией распада $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ связи заметную роль в образовании фенола будет играть также реакция (7).

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что при термическом распаде дифенилкарбоната и фенилбензоата основные продукты деструкции образуются как в результате мономолекулярного распада исходного соединения, так и в результате реакций высокоактивных радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, $\dot{\text{H}}$ с исходным соединением или же в результате реакции стабильных феноксильных радикалов друг с другом и, возможно, с атомарным водородом.

В табл. 3 приведен состав летучих продуктов термической деструкции для трех исследованных поликарбонатов, а в табл. 4 — состав газообразных продуктов для ПКБ. Из табл. 3 видно, что основными продуктами термического распада поликарбонатов являются исходные бисфенолы и фенол в соотношении $\sim 2 : 1$, причем в случае ПКБ образующаяся смесь фенолов близка по своему составу к смеси фенолов, найденных ранее в продуктах деструкции ароматического полисульфона на основе бисфенола А. Особый интерес в данном случае представляет увеличение выхода CO и CH_4 при повышении температуры деструкции, что указывает на свободно-радикальный механизм деструкции полимера, а также присутствие в продуктах деструкции *m*-крезола, образующегося в результате алкилирования бензольных колец метильными радикалами.

Таблица 3

Состав жидких продуктов деструкции поликарбонатов при 450° в течение 1 часа

Продукт, отн.%	ПКБ	ПКО	ПКД	Продукт, отн.%	ПКБ	ПКО	ПКД
Фенол	23,0	31,5	30,0	4-Оксидифенилоксид	—	Следы	—
м-Крезол	5,4	—	—	4-Оксидифенил	—	—	Следы
Этилфенол	2,6	—	—	4,4'-Диоксидифенил-	63,0	—	—
Изопропилфенол	2,1	—	—	пропан	—	61,5	—
Дифенилоксид	—	7,0	—	4,4'-Диоксидифенил-	—	—	—
Дифенилкарбонат	0,5	—	—	оксид	—	—	—
4-Оксидифенил- пропан	3,5	—	—	4,4'-Диоксидифенил	—	—	70,0

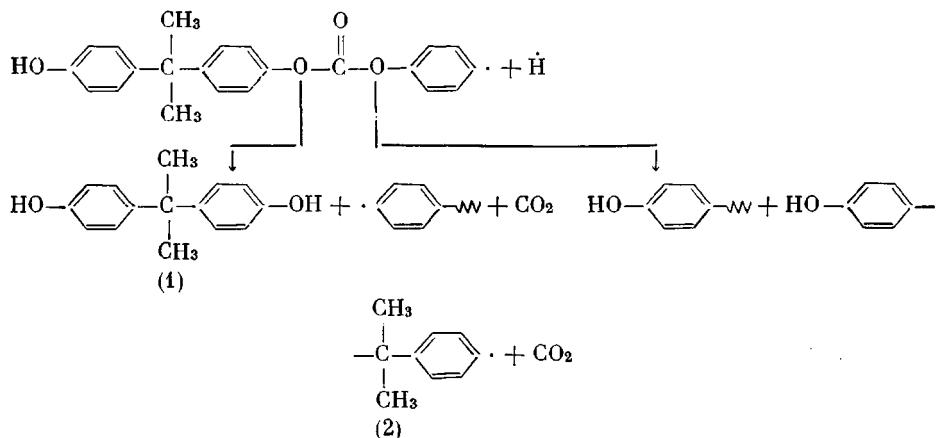
Таблица 4

Состав газообразных продуктов термодеструкции ПКБ

T, °C	A * 10 ⁻³ , моль/г	Состав газа, отн. %			T, °C	A * 10 ⁻³ , моль/г	Состав газа, отн. %		
		CO ₂	CO	CH ₄			CO ₂	CO	CH ₄
387	1,7	92,0	7,5	0,5	420	2,4	87,4	11,0	1,6
410	2,0	88,7	10,5	0,8	450	2,7	80,0	16,7	3,3

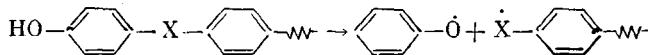
* A — общее количество газа.

Исходя из результатов исследования деструкции модельных соединений, а также предложенной ранее схемы термораспада ароматических полисульфонов, можно принять, что при высокотемпературной деструкции поликарбонатов одной из основных реакций, приводящей к образованию бисфенолов, является распад карбонильных групп в результате атаки атомарным водородом (реакция 7). В случае поликарбонатов эта реакция должна приводить к равновероятному образованию следующих фрагментов полимерной цепи:



Однако вследствие высокой реакционной способности фенильного радикала (2), с большой вероятностью присоединяющегося к фениленовым группам полимерной цепи, выход монооксидифенилпропана очень мал и основным продуктом этой реакции является дифенилолпропан. Высокий выход фенола объясняется, как это было показано ранее [9], пониженной прочностью связи между концевой оксифенильной и мостичной группами,

разрыв которой приводит к образованию двух относительно стабильных радикалов



где $\text{X} = \begin{cases} \text{C}(\text{CH}_3)_2 & \text{или} \\ \text{---O---} & \end{cases}$.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что цепные свободно-радикальные реакции играют существенную роль и при термической деструкции ароматических поликарбонатов.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Davis, J. Chem. Soc., B, 1968, 40.
2. A. Davis, J. Chem. Soc., B, 1968, 46.
3. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР 207, 4121, 1972.
4. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A16, 581, 1974.
5. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967.
6. A. Davis, J. H. Golden, Europ. Polymer J., 4, 581, 1968.
7. T. J. Hardwick, J. Phys. Chem., 66, 117, 1962.
8. E. J. Land G. Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 2016, 1963.
9. Л. И. Данилина, В. И. Муромцев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 2592, 1975.