Том (А) XVII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1975 № 2

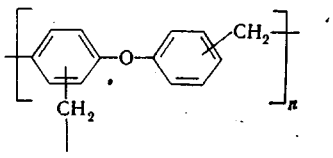
УДК 541.64:547.562.4'562.1

О ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Н. В. Аулова, Э. Д. Арсеньева, М. Б. Фромберг, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашенцева, Н. П. Гашникова

Методом ТГА установлено, что температура начала разложения полифеноксифениленметиленов (ПФФМ) на основе дифенилового эфира составляет 390–400°. Исследовано влияние природы и количества катализатора отверждения на процесс термоокислительной деструкции ПФФМ. Показано, что наибольшей стойкостью обладают полимеры, отвержденные в присутствии хлорного олова и серной кислоты. Оптимальное количество катализатора составляет 0,5–1% от массы полимера. Процесс термоокислительной деструкции ПФФМ протекает по реакции первого порядка. Эффективная энергия активации процесса деструкции в атмосфере воздуха составляет 14±2 *ккал/моль*, в токе инертного газа – 28 *ккал/моль*.

В настоящей работе приведены результаты исследования термоокислительной и термической деструкции полимеров, полученных из олигомерных продуктов взаимодействия дифенилового эфира и формальдегида – полифеноксифениленметиленов (ПФФМ) [1]. Эти полимеры имеют пространственное строение, которое предположительно можно представить формулой



Полимеры на основе дифенилового эфира обладают целым рядом ценных свойств и находят практическое применение [1, 2]. В литературе сведения о свойствах этих полимеров ограничены.

ПФФМ отверждали при нагревании на воздухе в присутствии катализаторов по следующему режиму: 4 часа при 130°, 14 час. при 200° и 2 часа при 220°.

В качестве катализаторов были использованы хлорное олово, серная кислота, *п*-толуолсульфокислота и 4,4'-дисульфохлориддифениловый эфир. Термическую и термоокислительную деструкции ПФФМ исследовали методами изотермического и динамического ТГА, ДТА, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Изотермический ТГА проводили на воздухе на весах непрерывного взвешивания [3]. Продолжительность нагревания при заданной температуре 1 час. ТГА в атмосфере инертного газа (гелия) осуществляли на термовесах фирмы «Dam» (Франция) при скорости подъема температуры 5 *град/мин*. Навеска полимера составляла 150 *мг*. ТГА в атмосфере воздуха и ДТА осуществляли на дериватографе; скорость подъема температуры составляла 5,4 *град/мин*. Навески исследуемого полимера не превышали 200 *мг*.

ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-10.

Состав продуктов деструкции исследовали масс-спектрометрически. Температура в системе напуска составляла 250°.

Как показали данные ТГА (рис. 1, *б*), до 400—450° потери веса ПФФМ незначительны. На кривой ДТА ПФФМ, отвержденного в присутствии хлорного олова (рис. 1, *а*), наблюдается экзотермический эффект в интервале 400—418°. Процессы, которые протекают при этих температурах, по-видимому, связаны с окислением метиленовых групп. В ИК-спектрах полимеров, прогретых на воздухе в этом интервале температур, отмечается появление полосы поглощения в области 1665 $см^{-1}$, которая может быть отнесена к карбонилу кето-группы между ароматическими ядрами.

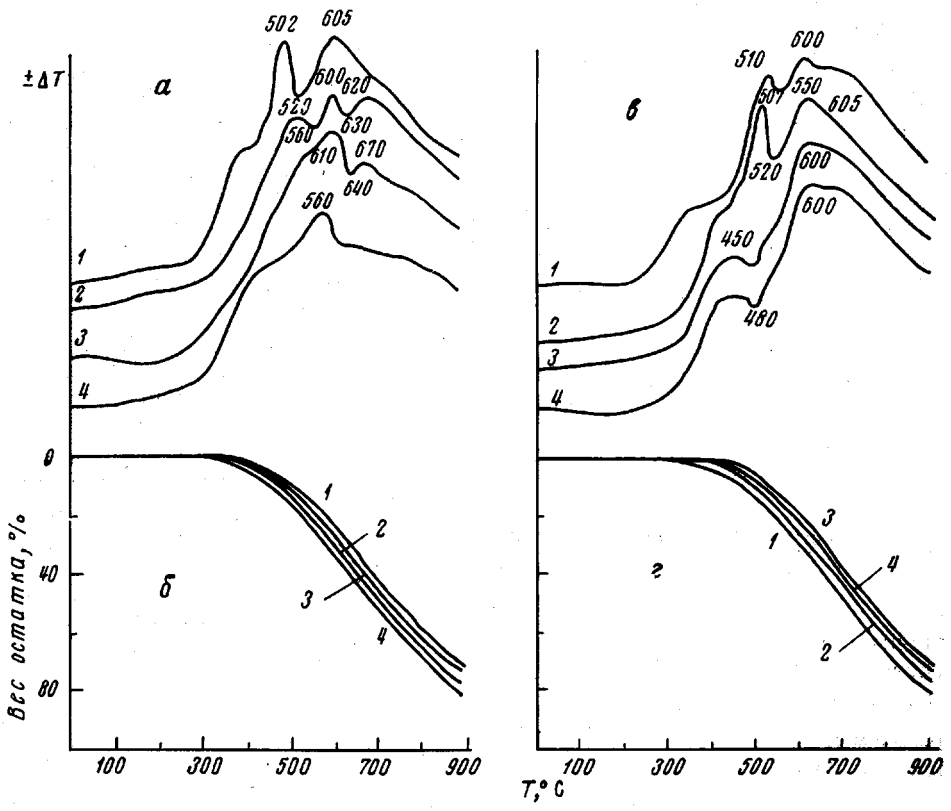


Рис. 1. Кривые ДТА (*а*, *в*) и ТГА (*б*, *г*) ПФФМ, отвержденных в присутствии 0,5 вес.% различных катализаторов (*а*; *б*) и в присутствии различных количеств хлорного олова (*в*, *г*):

а, *б*: *1* — хлорное олово, *2* — *п*-толуолсульфокислота, *3* — серная кислота, *4* — 4,4′-дисульфохлориддифениловый эфир; *в*, *г* — количество катализатора: *1* — 0,25; *2* — 0,5; *3* — 1,0; *4* — 1,5%

В интервале 450—520° (рис. 1, *а*) на кривой ДТА отмечается значительный экзотермический эффект. По-видимому, в этой области температур начинается процесс окисления и деструкции бензольных ядер дифенилового эфира. В продуктах деструкции ПФФМ при этих температурах увеличивается содержание бензола. Основными продуктами деструкции являются окись и двуокись углерода.

Исследование влияния природы катализатора на стойкость ПФФМ к термоокислительной деструкции показало, что наиболее устойчивы к действию тепла и кислорода воздуха ПФФМ, отвержденные в присутствии хлорного олова и серной кислоты.

Стойкость ПФФМ к термоокислительной деструкции зависит от количества катализатора. Наименьшими потерями веса характеризуется ПФФМ, отвержденный в присутствии 1% хлорного олова. Уменьшение количества катализатора до 0,25% и увеличение его до 1,5% приводит к возрастанию потери веса (рис. 1, *г*).

Для ПФФМ, отвержденного в присутствии 0,5% хлорного олова, определены кинетические параметры процесса термоокислительной деструкции по данным динамического ТГА. Установлено, что термоокислительная деструкция этого полимера протекает как реакция первого порядка. Эффективная энергия активации процесса, вычисленная по приближенной формуле Дойля [4] на основании данных динамического ТГА, составила 14±2 *ккал/моль* в интервале 440—500°.

Сравнение процессов деструкции ПФФМ, отвержденного с 0,5% хлорного олова на воздухе и в токе инертного газа, показало, что температура начала разложения как в том, так и в другом случаях составляет 390° (рис. 2). До 600° разложение ПФФМ в токе гелия протекает с несколько большей скоростью, чем на воздухе. При дальнейшем повышении температуры скорость термической деструкции ПФФМ значительно понижается. Такое различие, по-видимому, можно объяснить тем, что ток инертного газа уносит вторичные продукты деструкции, образующиеся при 400—600°, что приводит к замедлению процесса. В атмосфере воздуха эти продукты накапливаются и могут способствовать ускорению деструкции. В соответствии с этим эффективная энергия активации процесса деструкции ПФФМ в токе инертного газа составляет 28 *ккал/моль*, что выше значения энергии активации этого же полимера на воздухе.

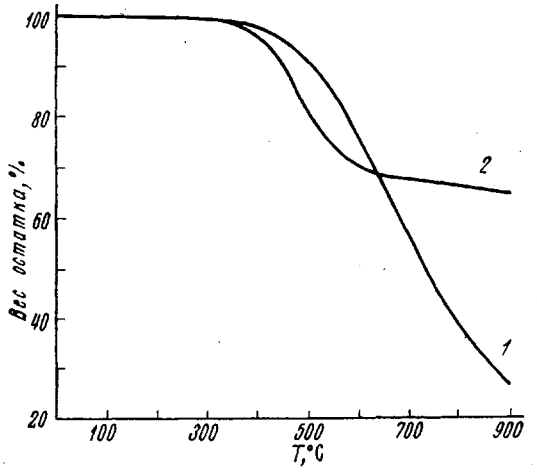


Рис. 2. Кривые ТГА на воздухе (*1*) и в токе инертного газа (*2*). Полимер отвержден 0,5% хлорного олова

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. В. Аулова, Э. Д. Арсеньева, М. Б. Фромберг, Е. В. Раскатова*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 2, 6.
2. *П. В. Новосельцев, В. А. Засова, В. В. Коршак, И. А. Кулькова, В. А. Саламатова, В. А. Сергеев*, Пласт. массы, 1970, № 1, 9.
3. *В. В. Родэ, И. В. Журавлева*, Заводск. лаб., *30*, 1518, 1964.
4. *C. D. Doyle*, J. Appl. Polymer Sci., *5*, 285, 1961.