

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1975

УДК 536.4:541.64

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ВАКУУМЕ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

A. И. Гамзазаде, В. В. Родэ, В. В. Коршак

Рассмотрено термическое поведение в вакууме арилалифатических и полностью ароматических сложных полиэфиров, содержащих в качестве спиртового фрагмента фенолфталеин. Показано, что арилалифатические полиэфиры в описываемых условиях деструктируют, а преимущественное спшивание полиарилата Ф-2 при относительно невысоких температурах не определяется наличием фталидной группировки.

Воздействие тепла на ароматические полиэфиры связано с интенсивным структурированием этих полимеров [1]. Представляло интерес проследить влияние структуры отдельных ароматических фрагментов макромолекуллярной цепи на характер химических превращений полимеров при нагревании. Для этого в работе были использованы арилалифатические полиэфиры на основе фенолфталеина и адипиновой (ПФА) или себациновой (ПФС) кислот, а также полностью ароматический полиэфир на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина (Ф-2). Исследованные полимеры были получены методами высокотемпературной поликонденсации в растворе (ПФА и Ф-2) и расплаве (ПФС).

Известно [2, 3], что распад соединений, моделирующих элементарное звено арилалифатических полиэфиров, в зависимости от расположения алифатической компоненты может протекать как по молекулярному механизму, так и по радикальному. Последнее направление реализуется в том случае, если отсутствует β -водородный атом в спиртовой составляющей молекулы. При этом в реакции распада сложного эфира участвует α -атом водорода кислотной части, что приводит к образованию ненасыщенной кетонной группы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ [3].

Однако как показал анализ ИК-спектров образцов арилалифатических полиэфиров ПФА и ПФС, прогретых при $250-320^\circ$, этот путь распада сложноэфирной связи, по всей вероятности, не реализуется, о чем свидетельствует, в частности, отсутствие полосы поглощения около 1685 см^{-1} , характерной для группы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$. Между тем при этих температурах происходит уменьшение молекулярного веса прогретых образцов, указывающее на распад сложноэфирной связи. Поскольку рассмотренный путь разложения арилалифатических полиэфиров в условиях данного эксперимента не проявляется, следует предположить, что при распаде исследованных полимеров значительную роль играют процессы гидролитической деструкции.

Как известно [4], полистилентерефталат (ПЭТФ) при нагревании в вакууме довольностоек к гидролизу. Повышенную склонность выбранных нами арилалифатических полиэфиров к гидролитической деструкции легко объяснить, исходя из известных теоретических положений [5]. Согласно этим положениям, подверженность сложноэфирной связи атаке гидролизующего агента зависит от величины положительного заряда на углеродном атоме карбонильного кислорода.

Высокая гидролитическая устойчивость ПЭТФ связана, вероятно, с тем, что углеродный атом группы $>\text{C}=\text{O}$ непосредственно связан с ароматической компонентой молекулы, что в известной степени способствует перераспределению избыточного заряда на углероде и понижению реакционной способности сложноэфирной связи. Легко видеть, что подобный эффект не может иметь места в случае исследуемой нами структуры арилалифатических полиэфиров ПФА и ПФС, поскольку карбонильный углеродный атом сложноэфирной группы этих полимеров непосредственно соединен с алифатическим участком молекулы. Приведенные рассуждения

позволяют заключить, что устойчивость сложноэфирной связи полиэфира по отношению к гидролизу в значительной мере зависит от природы ацильного радикала сложного эфира.

Таким образом, как видно из изложенного, нагревание арилалифатических полизифиров, содержащих алифатическую кислотную компоненту, должно быть весьма чувствительно к присутствию влаги в полимере (адсорбированной или химически связанной).

В случае выбранных нами полизифиров ПФА и ПФС на основе фенолфталеина процесс распада основной полимерной цепи может быть, однако, осложнен разложением самого фталидного цикла. Как видно из рис. 1,

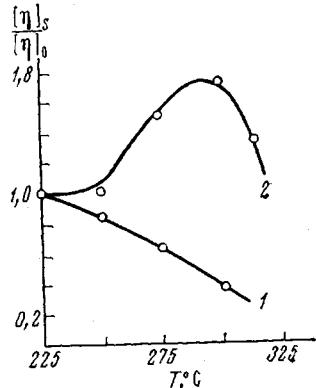


Рис. 1

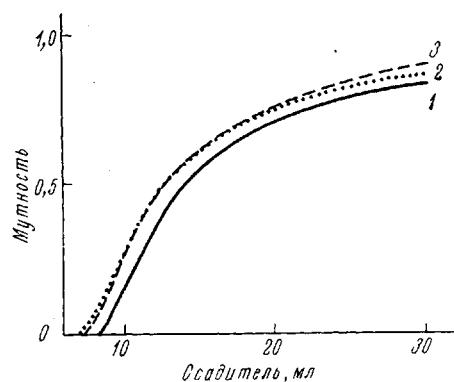


Рис. 2

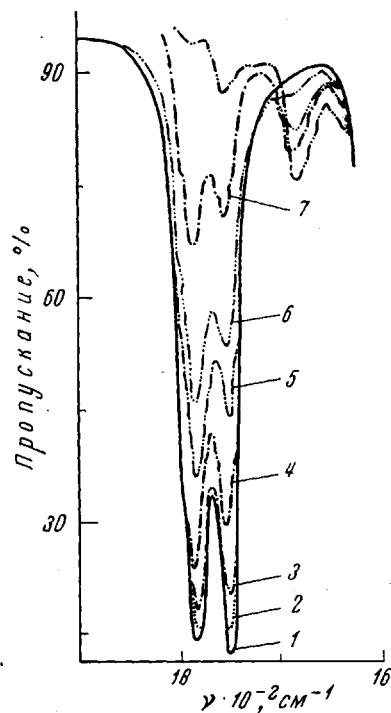


Рис. 3

Рис. 1. Относительное изменение характеристической вязкости при нагревании полизифиров ПФА (1) и ПФС (2) в течение 1 часа

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования исходного (1) и прогретых при 275° образцов ПФС в течение 30 (2) и 60 мин. (3)

Рис. 3. Изменение ИК-спектра исходного (1) полизифира Ф-2 в процессе последовательного нагревания:

2 — 8 час., 330°, 3 — 10 час., 340°, 4 — 8 час., 365°, 5 — 9 час., 385°, 6 — 2 часа, 390°, 7 — 10 час., 400°

нагревание ПФА при 250—320° сопровождается одновременным падением характеристической вязкости и средневесового молекулярного веса полимера, что исключает протекание заметных структурных превращений (например, спшивания), возможных из-за распада фталидной группировки. Обращает на себя внимание поведение ПФС в рассматриваемой температурной области, где вначале происходит рост вязкости растворов предварительно прогретых образцов, а затем понижение ее значений (рис. 1).

Наблюдаемое первоначальное повышение характеристической вязкости может быть обусловлено либо линейным ростом макромолекулярных це-

пей, либо процессами структурирования, развивающимися в полимере. Для выяснения причины роста вязкости были проведены измерения молекулярных весов независимым методом (по светорассеянию) и полученные результаты сопоставлены со значениями средневязкостных молекулярных весов, рассчитанных по уравнению $\eta = 2,965 \cdot 10^{-4} M^{0.69}$ [6].

Как видно из таблицы, отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n меняется весьма незначительно, что указывает на отсутствие в описываемых условиях изменений, связанных с образованием разветвленных или спищих структур. Об этом также свидетельствуют данные турбидиметрического титрования термо-

Изменение молекулярно-весовых характеристик при термолизе полиэфира на основе себациновой кислоты и фенолфталеина

T, °C	Время, мин.	$[\eta]_{\delta \text{c}/\text{g}}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_v
Исходный		0,37	5,2 *	3,0	1,73
275	30	0,48	7,6 *	4,5	1,69
275	60	0,56	8,6 *	5,5	1,56
300	30	0,53	7,7 **	5,1	1,51
315	60	0,49	7,0 **	4,6	1,53

* Из данных по светорассеянию.

** Из седиментационных данных (метод Арчибалльда).

лизованных образцов (рис. 2), интегральные кривые титрования которых весьма близки по форме к кривой исходного полимера.

На основании изложенного можно заключить, что рост характеристической вязкости при прогревании ПФС обусловлен, вероятно, протеканием в твердой фазе поликонденсационных процессов, которые могут развиваться за счет взаимодействия концевых групп. Падение же вязкости в отсутствие структурных превращений связано, очевидно, с реакциями разрыва цепи. Таким образом, при нагревании алифатических полиэфиров до 320° не наблюдаются процессы структурирования полимеров, которые могли быть обусловлены распадом лактонного цикла.

Полностью ароматический полиэфир Ф-2 в исследуемой температурной области эффективно спишивается, и уже при 300° за 4 часа нагревания количество нерастворимой фракции составляет почти 90% [7]. Для выяснения природы термического поведения фталидной группировки и ее роли в происходящих изменениях было проведено ИК-спектроскопическое исследование термолиза Ф-2. Для снятия ИК-спектров прогретых остатков полимер наносили на призму из NaCl и на ней осуществляли термолиз Ф-2 в условиях, аналогичных тем, при которых проводили нагревание в блоке. Как видно из рис. 3, изменение полос поглощения карбонильной группы сложноэфирной связи в основной полимерной цепи (1750 см^{-1}) и фталидной группировке (1780 см^{-1}) наблюдается примерно при одних и тех же температурах (320—330°). Далее, по мере повышения температуры распад эфирной связи основной цепи происходит с несколько большей скоростью, чем у лактонного цикла.

Полученные данные по устойчивости фталидной группировки в полимерной среде согласуются с известными результатами [8], относящимися к термической стабильности низкомолекулярных соединений с указанным циклом. Согласно этим результатам, устойчивость цикла довольно высока и лежит около 400°.

Газохроматографический анализ продуктов термолиза полиэфира Ф-2 не обнаруживает заметных количеств какого-либо газа при прогревании полимера до 375° в откаченной замкнутой системе. Однако при проведении опыта в отвакуумированной запаянной ампуле (система значи-

тельно меньшего объема) отмечено образование малых количеств водорода при 325—350°. Интересно, что полимер при этом полностью растворим и не образует гель-фракции. Этот факт ранее наблюдали авторы работы [9], которые объясняли это явление гидролитической деструкцией под влиянием выделяющегося фенола. Касаясь возможных путей сшивания Ф-2, следует остановиться на вероятности сшивания за счет отрыва атома водорода или конденсации бензольных ядер. В литературе имеется указание на то, что длительное нагревание бензола уже при 300° может приводить к образованию дифенила с выделением водорода [10].

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что интенсивное структурирование Ф-2 при относительно невысоких температурах (до 320—330°) не определяется наличием фталидной группировки в структуре полимера. Эффективное сшивание в описываемых условиях характерно и для других ароматических поликонденсационных полимеров, не содержащих фталидной группировки [11]. Можно предположить, что подобное поведение полностью ароматических систем в известной мере обусловлено конденсацией бензольных ядер, приводящей к образованию системы дополнительного сопряжения, и поэтому, вероятно, структурирование является наиболее предпочтительным процессом.

Различная способность к сшиванию таких систем обусловлена не только их химической структурой, но и различиями в начальных значениях молекулярных весов и молекулярно-весового распределения этих полимеров. Следует принимать во внимание также физическое состояние полимеров в процессе их нагревания. Можно полагать, что большая скорость структурирования полиарилата Ф-2 по сравнению с другими ароматическими полиэфирами связана, кроме того, с более высоким значением температуры стеклования этого полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт горючих ископаемых

Поступила в редакцию
30 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, Сб. Новые поликонденсационные полимеры, «Мир», 1969, стр. 207.
2. C. D. Hurd, C. H. Blunck, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2419, 1938.
3. C. D. Hurd, C. W. Bennet, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1197, 1929.
4. L. H. Vieuxbaum, Angew. Chemie, 6, 225, 1968.
5. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических соединений, «Мир», 1965.
6. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. М. Меньшов, Высокомолек. соед., A12, 1374, 1970.
7. И. В. Журавлева, Диссертация, 1965.
8. И. П. Брагина, Диссертация, 1972.
9. A. Davis, J. H. Golden, Makromolek. Chem., 110, 180, 1967.
10. C. R. Kenney, The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, N. Y., v. 2, 1955, p. 114.
11. Е. М. Бондаренко, В. В. Родз, В. В. Коршак, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 206.