

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

***В. С. Бурнышев, В. Н. Тамазина, В. Н. Суворова***

Механизм термической и термоокислительной деструкции ПЭТФ подробно рассмотрен в работах [1—3]. Большинство авторов, однако, делает свои выводы, исходя из анализа образующихся газообразных продуктов. В таком случае трудно судить об изменении состава и структуры самого образца полимера. Использование техники высокотемпературной ИК-спектроскопии для решения такого вида задач позволяет не только осуществлять непрерывное наблюдение за образцами в ходе прогревания, не прибегая к промежуточному охлаждению, но и определять количественные и качественные характеристики волокнообразующего полимера, каковым является ПЭТФ.

Съемку ИК-спектров образцов ПЭТФ выполняли на приборе ИКС-21. В работе применяли высокотемпературную кювету, конструкция которой была предложена Гайсиновичем и Кетовым [4]. Этот тип кюветы отличается простотой и надежностью в работе, позволяет поддерживать внутри необходимую газообразную среду. Нагрев кюветы осуществляли через выпрямитель-стабилизатор типа ВСА-111Б. Температуру образца замеряли термопарами типа хромель-капель и поддерживали ее постоянство прибором КСП-4.

Приготовление образцов проводили горячим прессованием или растворением по известной методике [5]. В последнем случае высушеннюю навеску ПЭТФ портфика 0,2 г растворяли в 10 мл тетрахлорэтана при нагревании до 180° в инертной атмосфере. Из полученного таким образом раствора отливали пленки на стекле или на крышке из материала, прозрачного в данной области.

Крышку с нанесенной на ее поверхность пленкой ПЭТФ помещали в оправу, которую фиксировали в вертикальном положении внутри кюветы перпендикулярно направлению ИК-лучей.

Процесс деструкции ПЭТФ осуществляли при ступенчатом подъеме температуры, а также при 330° в инертной (гелий и азот «высокой чистоты») и окислительной средах.

Во всех случаях предварительно проводили съемку ИК-спектров исходных образцов. В качестве эталона брали образец ПЭТФ, синтезированный из диметилтерефталата и этиленгликоля в присутствии катализатора Со  $(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , не содержащий стабилизатора,  $M=32\ 000$  (рис. 1, спектр 1). В его спектре присутствуют полосы сильной интенсивности: 1730, 1270, 1100 и  $730\ \text{cm}^{-1}$ . По данным работ [5—8] полосу  $1730\ \text{cm}^{-1}$  относят к валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$ , полосы с максимумами при 1270 и  $1100\ \text{cm}^{-1}$  — к колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  и полосу  $730\ \text{cm}^{-1}$  — к колебаниям *пара*-замещенных бензольных ядер.

При прогревании образцов ПЭТФ в высокотемпературной кювете наблюдали вырождение исходных полос, соответствующих ПЭТФ, особенно в области  $2000—670\ \text{cm}^{-1}$ . Неэквивалентность в вырождении отдельных полос (рис. 1) можно объяснить различной концентрацией составляющих групп в звене ПЭТФ, разной энергией их связи, различием их оптической плотности и расположением групп в цепи полимера.

Через 18—20 мин. после начала нагревания полностью исчезала полоса  $1348\ \text{cm}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2), отвечающая  $j_{\nu}(\text{CH}_2)$ . Эта узкая и интенсивная полоса оказалась наиболее чувствительной даже к незначительным тепловым воздействиям. Вслед за этим полосы 1730, 1270, 1100 и  $730\ \text{cm}^{-1}$  постепенно теряли свою интенсивность в течение 240 мин. ( $T = 330^\circ$ ). При этом наибольшее падение интенсивности приходится на 80—90 мин. прогревания (рис. 1, спектр 3).

Резкое снижение интенсивности полос, наиболее чувствительных к содержанию кристаллической фазы (1348, 978 ( $\nu_{12}$ ), 875 ( $\nu_{17,18}$ )), оставаясь показателем степени кристалличности, служит критерием начального этапа деструкции ПЭТФ.

Лучшую устойчивость проявляли полосы, имеющие среднюю и низкую интенсивность,  $2970 - \nu(\text{CH}_2)$ ,  $2910 - \nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $1587 - \nu_{8A}$ ,  $1455 - \delta(\text{CH}_2)$ ,  $793 - j_x[(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{CO})]$ ,  $508 - j_w(\text{C}=\text{O})$ ,  $440 \text{ см}^{-1} - \delta(\text{COO})$ ; изменение интенсивности основных полос поглощения стандартного образца ПЭТФ в условиях термоокислительной деструкции можно видеть на рис. 2.

Одновременно с процессом вырождения указанных полос, наблюдали зарождение и усиление до определенного времени (120–160 мин. при  $330^\circ$ ) новой полосы в области  $1560 - 1580 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1,2).

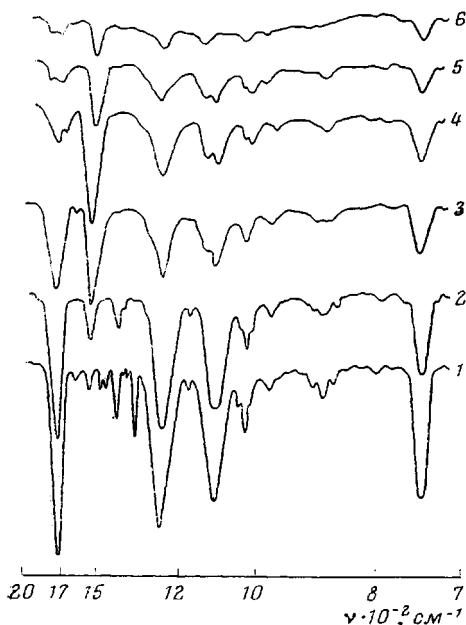


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПЭТФ при термоокислительном превращении до нагревания (1) и после нагревания в изотермических условиях при  $330^\circ$  при времени прогревания 25 (2), 60 (3), 100 (4), 200 (5) и 240 мин. (6)

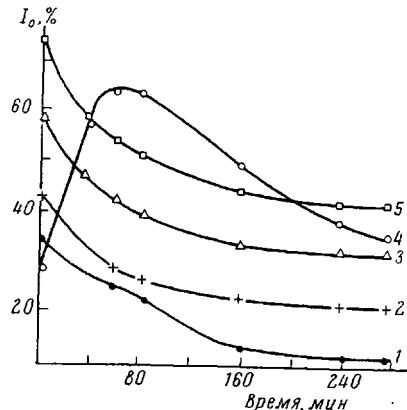


Рис. 2. Изменение процента поглощения  $I_0$  полос  $730$  (1),  $1100$  (2),  $1270$  (3),  $1560$  (4) и  $1730 \text{ см}^{-1}$  (5) в зависимости от времени прогревания при деструкции образцов ПЭТФ в азоте

Степень как термической, так и термоокислительной деструкции зависит также и от состава газовой среды. Было установлено, что в атмосфере гелия степень деструкции в 1,7 раза ниже, чем в атмосфере азота «высокой чистоты». В среде осущененного воздуха и кислорода скорость деструкции в 6–10 раз выше, чем в инертной среде.

В плане отнесения вновь наблюдаемой полосы ( $1560 - 1580 \text{ см}^{-1}$ ) можно предположить, что ее появление и усиление вызваны сопряжением бензольных ядер с ненасыщенными группировками [6].

Курский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
26 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 156, 658, 1964.
2. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир» 1967.
3. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
4. М. С. Гайсинович, А. Н. Кетов, Химия и химич. технол., 11, 126, 1968.
5. Дж. Хаслам, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Химия», 1971, стр. 28, 85, 99.
6. Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская, Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Высшая школа», 1971, стр. 214.
7. R. D. Ritschie, Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymer, London, 1960.
8. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, гл. 1 и 5.