

скими исследованиями эпоксиполимеров, полученных в присутствии БСК и без нее (рис. 3). Эпоксиполимеры, полученные в присутствии БСК, характеризуются повышенной температурой стеклования и более низкой деформацией (кривая 2) по сравнению с эпоксиполимером, полученным без применения катализатора (кривая 1).

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
3 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 438667, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 29.
2. Л. А. Ахрем, Л. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, «Наука», 1964.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Н. А. Василенко, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 1741, 1975.

УДК 541.64:547.556

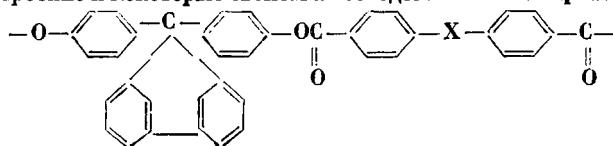
ВЛИЯНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП КИСЛОТНОГО ФРАГМЕНТА НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Рафиков С. Р., Лактионов В. М., Журавлева И. В.,
Салазкин С. Н., Земскова З. Г.*

Ранее рядом авторов была исследована термическая, термоокислильная и гидролитическая устойчивость полиарилатов различного строения [1–4]. Мы провели сравнительное изучение термоокисления и термогидролиза полиарилатов на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена и дихлорангидридов 4,4'-дикарбоксидафенила, 4,4'-дикарбоксидафенилсульфона и 4,4'-дикарбоксидафенилсульфида. Структурные формулы и свойства исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Строение и некоторые свойства исследованных полиарилатов



Полимер	X	$[\eta]$, дЛ/г (симм-тетрахлорэтан, 25°)	ММ *
I	-	0,61	28 000
II	S	0,62	27 000
III	SO ₂	0,58	21 000

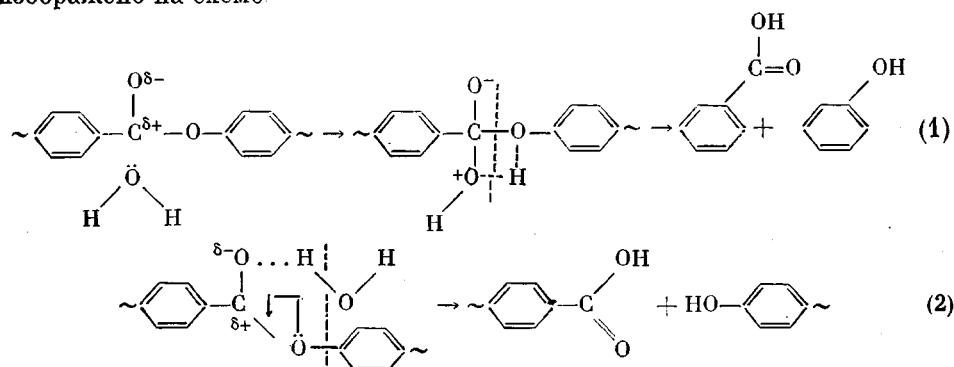
* Определена методом светорассеяния.

Деструкцию проводили в ампулах объемом ~12 мл в изотермических условиях в диапазоне температур 300–500°. Навеска полимера в виде пленки толщиной 30–50 мкм, отлитой из хлороформа, не превышала 30 мг. Исходное количество кислорода при термоокислительной деструкции составляло 1,5 моль/осново-моль, что соответствует давлению O₂, равному 120 тор. При термогидролизе количество вводимой в ампулу воды составляло ~5 моль/осново-моль. Газообразные продукты распада полимеров анализировали на хроматографе ЛХМ-8М с использованием колонок с поропаком-Q и углем марки АГ-5.

Было обнаружено, что характер и глубина распада полимеров зависят существенно как от условий проведения деструкции, так и от структуры полимерной цепи. Основными газообразными продуктами распада были окислы углерода, кроме того, наблюдалась незначительные количества метана, сернистого газа (полимер III) и сероводорода (полимер II).

Поскольку наиболее слабым звеном полиарилатов является сложноэфирная группа [3, 5], а при окислении ароматических структур образуются окислы углерода, качественную оценку устойчивости исследованных полимеров мы проводили на основании количественных измерений выделяющихся при деструкции окислов углерода.

Термогидролиз полиарилатов, по аналогии с гидролизом сложных эфиров [6], может протекать по двум различным направлениям, включающим нуклеофильную или электрофильную атаку молекул воды, как это изображено на схеме.

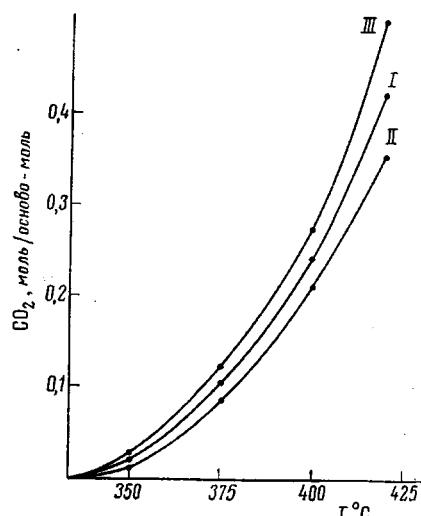


Последующее образование и распад карбоксильных групп приводят в обоих случаях к отщеплению CO_2 . Глубина разложения полимеров при прочих равных условиях будет определяться распределением электронной плотности на карбоксильной группе, а это в свою очередь зависит от

донорно-акцепторных свойств фрагментов полимерной цепи, расположенных по соседству с карбоксильной группой.

Как видно из рисунка, гидролитическая устойчивость исследованных полимеров падает при переходе от полисульфидарилата к полисульфонарилату. Низкая гидролитическая устойчивость полимера III, исходя из акцепторных свойств сульфогруппы, позволяет предполагать, что гидролиз сложноэфирной связи в полимере определяется не электрофильной, а нуклеофильной атакой молекул воды, т. е. протекает по схеме (1); с другой стороны, увеличение акцепторных свойств заместителей, находящихся по соседству с карбоксильной группой, понижает устойчивость полимера к воздействию влаги.

В соответствии с предпосылками, изложенными выше, донорные фрагменты, понижая положительный заряд на карбоксильном углероде, способствуют уменьшению скорости гидролиза сложноэфирной связи. В случае полимера I с дифенильными фрагментами акцепторные свойства карбоксильных групп легко передаются через цепь сопряженных связей, поэтому



Температурная зависимость выделения CO_2 при термогидролизе полиарилатов I–III в течение 1 часа

уменьшению скорости гидролиза сложноэфирной связи. В случае полимера I с дифенильными фрагментами акцепторные свойства карбоксильных групп легко передаются через цепь сопряженных связей, поэтому

полимер I по гидролитической устойчивости занимает промежуточное положение.

Помимо гидролитического разрыва сложноэфирных связей идут процессы гомолитического распада с более высокой энергией активации, протекающие при более высокой температуре. Следствием гомолитического распада сложноэфирных связей являются процессы структурирования и появление в продуктах деструкции окиси углерода, количество которой растет с повышением температуры и мало зависит от строения кислотного фрагмента.

Термоокислительная деструкция полиарилатов носит сложный характер и складывается, по крайней мере, из двух основных процессов: чисто термического распада сложноэфирных связей при высокой температуре и окисления ароматических ядер макромолекулы. Разграничение этих двух процессов, поскольку они приводят к одинаковым газообразным продуктам (окиси и двуокиси углерода), весьма сложно и может быть осуществлено при относительно низкой температуре, когда тепловая энергия, подводимая к системе, недостаточна для разрыва сложноэфирной связи.

Как видно из табл. 2, при 325 и 350°, когда распад сложноэфирных связей наблюдается в незначительной степени [2], существует четкая зависимость количества выделяющихся при окислении газообразных продуктов от структуры полиарилата. Максимальное количество окиси углерода, образующейся при окислении полимера I при 325° в течение 1 часа, в 4 раза выше, чем у полимера II, и в 2 раза выше, чем у полимера III.

Таблица 2

Количественный состав основных газообразных продуктов термоокисления исследованных полиарилатов
(Время деструкции 1 час, количество введенного
 $O_2 - 1,5 \text{ моль}/\text{осново-мол}^{\circ}$)

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Газообразные продукты, моль/осново-мол			
		CO	CO_2	$\text{CO} + \text{CO}_2$	O_2 (поглощенный)
I	325	0,074	Нет	0,074	0,243
	350	0,121	0,231	0,352	0,627
	400	0,282	0,567	0,849	1,365
II	325	0,017	Нет	0,017	0,246
	350	0,030	0,096	0,126	0,354
	400	0,197	0,371	0,568	1,471
III	325	0,038	Нет	0,038	0,174
	350	0,077	0,105	0,182	0,627
	400	0,213	0,390	0,603	1,356

Аналогичная закономерность наблюдается и при повышении температуры деструкции, хотя соотношение количеств окиси и двуокиси углерода в исследуемом ряду сглаживается, и разница в поведении полимеров исчезает, тем не менее очевидно, что полиарилаты с серосодержащими группами в основной цепи обладают большей устойчивостью к термоокислению по сравнению с полимером I.

Увеличение стойкости полисульфонов к термоокислению, равно как для полимеров, содержащих CO-группу в основной цепи, объясняется в литературе исключительно электронно-акцепторными свойствами этих заместителей [7]; однако в рамках данного предположения никак нельзя объяснить поведение полисульфидарилата, имеющего донорную сульфидную группу и тем не менее обладающего высокой термоокислительной устойчивостью.

По нашему мнению, увеличение устойчивости к термоокислению серосодержащих полиарилатов связано с ингибирующей способностью радикалов, образующихся при термораспаде кислотных фрагментов, которые взаимодействуют с первичными радикалами и перекисями, как это имеет место в случае галогенсодержащих полимеров [8].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A10, 1362, 1968.
 2. В. В. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.
 3. A. Davis, J. H. Golden, *Europ. Polymer J.*, 4, 581, 1969.
 4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, П. М. Валецкий, А. И. Калаев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 213, 603, 1973.
 5. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, А. А. Кульков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 330, 1976.
 6. R. Morrisson, R. Boyd, *Органическая химия*, «Мир», 1974, стр. 643, 647.
 7. В. К. Беляков, И. В. Белякова, М. В. Козлова, П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A15, 2635, 1973.
 8. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, В. В. Родз, Докл. АН СССР, 171, 115, 1966.
-