

УДК 541.64 : 536.4

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

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

Исследованы продукты высокотемпературного распада полифенилентерефталата и ряда соединений, моделирующих отдельные фрагменты цепи этого полимера. Показано, что деструкция исследованных соединений протекает по цепному свободнорадикальному механизму, в котором существенную роль играет распад сложноэфирных связей в результате их взаимодействия с атомарным водородом.

Механизм термической деструкции полностью ароматических полимеров, как и многих других полимеров, построенных из ароматических циклов, соединенных мостиковыми группами, изучен весьма недостаточно.

Предположение о распаде полимерных молекул в результате мономолекулярного разрыва мостиковых, в данном случае сложноэфирных группировок, как об основном процессе, приводящем к термодеструкции полимера [1–3], становится несостоятельным, как только встает вопрос о механизме насыщения водородом свободных валентностей, образующихся при разрушении полимерных молекул. В первую очередь это относится к образующимся при таком распаде концевым феноксильным радикалам, обладающим очень низкой реакционной способностью.

Также несостоятельно, по-видимому, и предположение о гидролитическом механизме как об основном механизме распада ароматических полимеров. Протекание деструкции по этому механизму требует присутствия в полимере в течение достаточно длительного времени и при весьма высоких температурах значительных количеств воды. Этот механизм не объясняет также ряда весьма важных особенностей процесса распада полимеров: выделения больших количеств CO в ходе деструкции и образования в конце пиролиза смолистого остатка черного цвета, что указывает на существенную роль в ходе термораспада негидролитических процессов.

Ранее нами на примере ароматических полиефирсульфонов было показано, что при распаде этих полимеров существенную роль играют цепные свободнорадикальные процессы, включающие присоединение атомарного водорода к ароматическим кольцам с образованием свободного радикала циклогексадиенильного типа и последующего распада этого радикала с разрывом связи C—S или C—O полимерной цепи [4, 5].

На примере ароматических поликарбонатов было показано, что атомарный водород весьма эффективно присоединяется к карбонатной группе с образованием свободного радикала, распадающегося на фенол, CO, CO<sub>2</sub> и фенильный радикал, продолжающий цепную реакцию [6]. Можно ожидать, что реакции этого типа будут протекать и при термической деструкции ароматических полимеров. Для оценки их вклада в общий процесс термораспада нами было проведено детальное исследование состава продуктов разложения полифенилентерефталата и ряда модельных соединений — фенилбензоата (ФБ), дифенилкарбоната (ДФК), дифенилтерефталата (ДФТ), дибензоилгидрохинона (ДБГ).

ФБ и ДФК очищали сублимацией в вакууме при 100° непосредственно в ампулах, в которых затем проводили деструкцию. ДФГ и ДБГ получали соответственно из фенола и хлорангидрида терефталевой кислоты в расплаве при 80° и при перемешивании щелочного раствора гидрохинона с хлористым бензоилом при комнатной температуре. Полученные соединения дважды перекристаллизовывали из бензола (т. пл. 192–193 и 201–202° соответственно).

Полифенилентерефталат (ПФТФ) получали поликонденсацией гидрохинона с хлорангидридом терефталевой кислоты по методике, описанной в работе [7], затем промывали водой, метанолом и сушили в вакууме при 150°. Логарифмическая вязкость раствора полученного полимера в серной кислоте, измеренная при 25°, составила 0,19 д.л./г.

**Состав продуктов деструкции модельных соединений ПФТФ при 500° в течение 1 час в вакууме (отн. %)**

Продукты деструкции	ФБ	ДФК	ДБГ	ДФТ	ПФТФ
<b>Газообразные</b>					
H <sub>2</sub>	—	—	1	2	3
CO	77	20	72	64	49
CO <sub>2</sub>	20	78	21	26	38
CH <sub>4</sub>	3	2	6	8	10
<b>Жидкие</b>					
Бензол	28	6	78	3	58
Фенол	62	61	4	75	18
Бензойная кислота	6	—	6	—	3
Гидрохинон	—	—	2	—	10
Дифенил	4	—	—	2	5
Дифенилоксид	—	33	—	—	—
Фенилбензоат	—	—	10	20	6

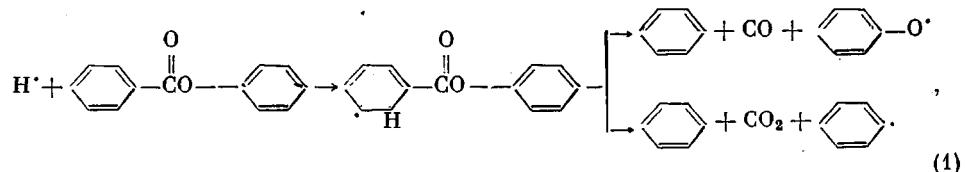
Деструкцию проводили в вакуумированных запаянных ампулах в муфельных печках при 470–500°. Жидкие и твердые продукты распада всех соединений анализировали на газожидкостном хроматографе ЛХМ-7А при программированном подъеме температуры термостата колонок от 50 до 250°. Насадка — силиконовый каучук на хромосорбе, газ-носитель — гелий. Газообразные продукты циролиза анализировали на масс-спектрометре МИ-1305. Установка для получения атомарного водорода представляла собой Г-образную трубку из пирекса диаметром 15 мм, через которую прокачивается очищенный молекулярный водород под давлением 1 tor. В одном колене трубы генерировали атомы водорода в безэлектродном высокочастотном разряде, возбуждаемом высокочастотным генератором. Другое колено представляло собой обогреваемую трубку с отверстием, через которое вводили пары исследуемых веществ. В конце этой трубы находилась U-образная ловушка для конденсации продуктов взаимодействия этих веществ с атомарным водородом, которые анализировали на масс-спектрометре МАТ-731.

При термической деструкции полимеров, распадающихся по закону случая, летучие продукты образуются при отщеплении концевых группировок от концов макромолекул или их фрагментов, образовавшихся в ходе деструкции. Именно поэтому для изучения механизма термораспада ПФТФ были выбраны ДБГ и ДФТ, моделирующие различные концевые группы макромолекул, а также фенилбензоат — ароматический сложный эфир, распад которого не осложняется вторичными реакциями. Кроме того, для сопоставления с ранее полученными данными в аналогичных условиях был изучен термораспад дифенилкарбоната.

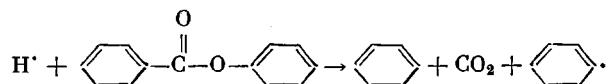
Приведенные в таблице данные показывают, что основными летучими продуктами распада всех модельных соединений являются CO и CO<sub>2</sub>, причем выход CO в случае всех моделей за исключением ДФК в несколько раз превышает выход CO<sub>2</sub>. Это указывает на то, что основным механизмом термораспада исследованных соединений является не гидролитический механизм.

Как видно из таблицы, основными жидкими (или твердыми) продуктами деструкции являются бензол, фенол, а в случае ДБГ и ДФТ — фенилбензоат.

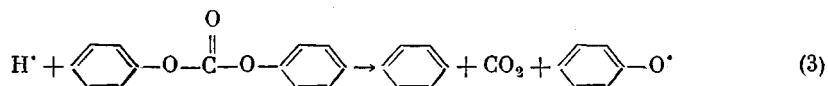
Присоединение атомарного водорода к кольцу кислотного фрагмента ФБ и последующий распад образовавшегося при этом радикала должно привести к образованию бензола и фенильного или феноксильного радикала



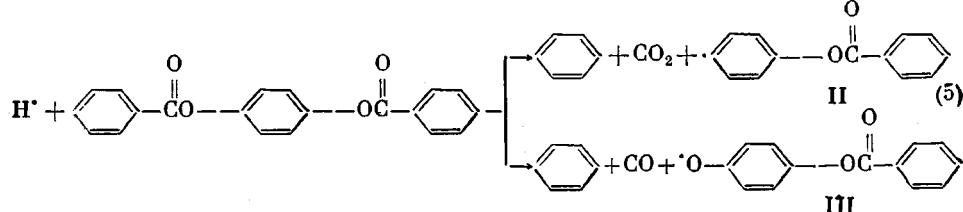
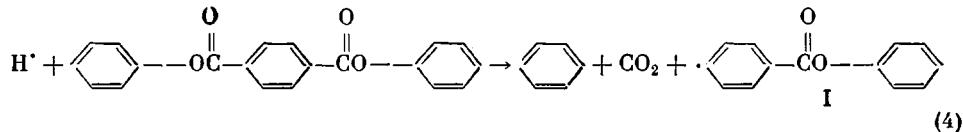
в то время как присоединение водорода к фенольному кольцу ФБ должно дать бензол и фенильный радикал



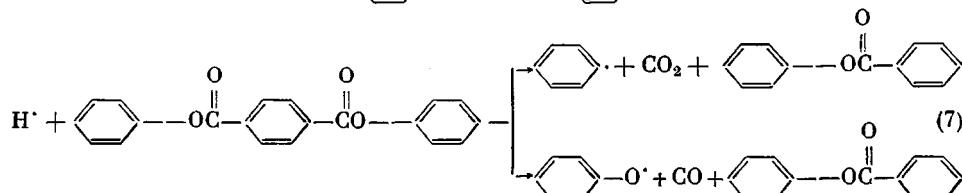
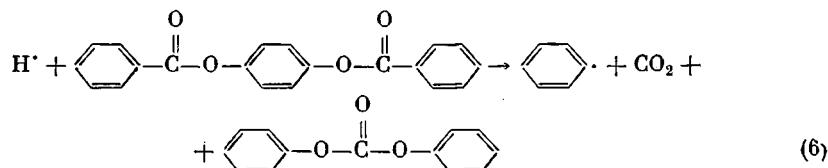
В случае ДФК эта реакция должна привести к образованию бензола и феноксильного радикала



При присоединении атомарного водорода к концевым кольцам ДФТ после распада образовавшегося при этом радикала должны образоваться бензол и феноксикарбонилфенильный радикал I (в случае ДБГ – бензоилоксифенильный и бензоилоксифеноксильный радикалы II и III)

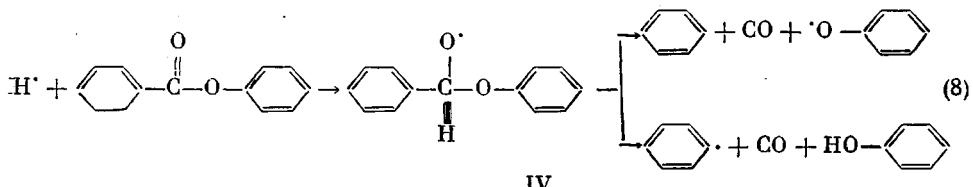


При присоединении же водорода к центральному кольцу ДБГ и ДФТ по аналогичному механизму должны образоваться ФБ и фенильный (а в случае ДФТ также и феноксильный) радикал



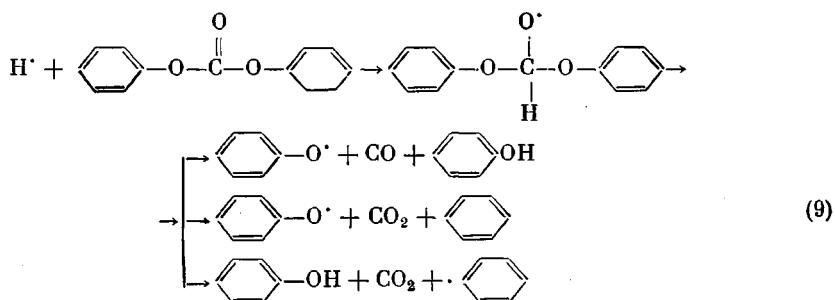
Таким образом, при деструкции по рассмотренному механизму всех исследованных соединений одним из основных продуктов деструкции должен быть бензол. Однако, как видно из таблицы, при деструкции ДФК и особенно ДФТ выход бензола очень мал. Это дает основание считать, что рассмотренные выше реакции при деструкции исследованных соединений не играют существенной роли и что высокий выход бензола в случае ФБ и ДБГ связан с протеканием других реакций.

При присоединении атомарного водорода к карбонильной группе ФБ образуется свободный радикал IV [8], который затем, по-видимому, распадается по двум направлениям с образованием бензола и феноксильного радикала или фенола и фенильного радикала



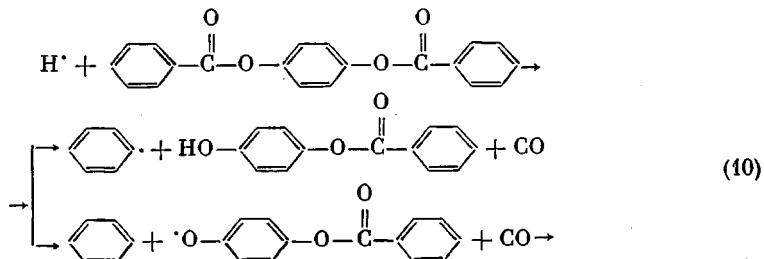
Согласно результатам анализа, основными продуктами деструкции ФБ являются фенол (62%) и бензол (28%). Фенильный радикал отрывает от бензольного кольца другой молекулы атом водорода с образованием бензола и регенерацией нового фенильного радикала, или, что более вероятно, присоединяется к бензольному кольцу другой молекулы с образованием свободного радикала циклогексадиенильного типа, легко отщепляющего атомарный водород, что приводит к продолжению цепной реакции.

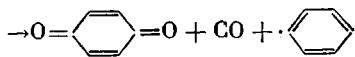
Протекание аналогичной реакции в случае ДФК будет приводить главным образом к образованию фенола, феноксильного радикала, фенильного радикала и бензола



Согласно результатам анализа, основными продуктами деструкции в этом случае являются фенол (62%) и дифенилоксид (33%). Механизм образования дифенилоксида при деструкции ДФК рассмотрен в работе [6].

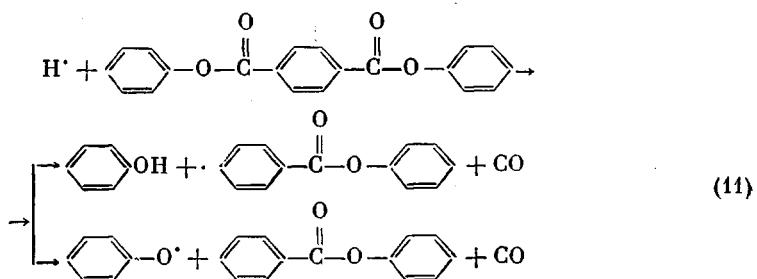
Присоединение атомарного водорода к карбонильной группе ДБГ будут приводить к образованию бензола, фенильного радикала, оксифенилбензоата и бензоилоксифеноксильного радикала, который с высокой скоростью будет распадаться на бензохинон, образующий в этих условиях смелообразный остаток, СО и фенильный радикал





Крайне нестабильным в этих условиях должен быть и *n*-оксифенилбензоат, близкий по строению к ранее исследованному *n*-феноксиленолу [9]. Таким образом, основными продуктами распада ДБГ в этих условиях должен быть бензол и фенильный радикал. Согласно результатам анализа, основным продуктом его деструкции является бензол (78%).

При распаде свободного радикала, образующегося при присоединении атомов водорода к карбонильной группе ДФТ, будут образовываться фенол и феноксикарбонилфенильный радикал, а также феноксильный радикал и фенилбензоат



Основными продуктами деструкции в этом случае должны быть фенол и фенилбензоат, что хорошо согласуется с результатами анализа продуктов деструкции (фенол — 75, ФБ — 20%).

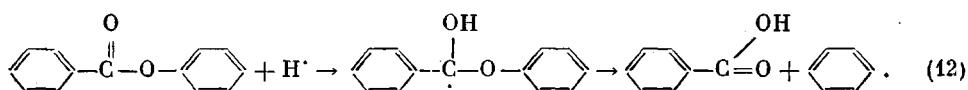
Поскольку термораспад ДФТ не осложнен вторичными реакциями (как это имеет место в случае ДБГ) можно ожидать определенного соответствия между составом продуктов деструкции ДФТ и ФБ (в случае ДФТ вместо бензола образуется ФБ). Действительно, если принять, что присутствие бензола (3%) в продуктах деструкции ДФТ связано с распадом ФБ, образовавшегося при разложении ДФТ, то, исходя из данных о распаде чистого ФБ и о количестве образовавшегося при этом фенола, можно найти, что соотношение фенол : ФБ в первичных продуктах деструкции ДФТ и соотношение фенол : бензол в продуктах деструкции ФБ одинаковы и составляют ~2,2.

Таким образом, приведенные выше данные указывают на существование определенного соответствия между экспериментально найденным составом продуктов деструкции модельных соединений и составом, который можно ожидать, если исходить из представлений о протекании деструкции этих соединений по цепному свободнорадикальному механизму, включающему присоединение атомарного водорода к карбонильной группе. Источником атомарного водорода, необходимого для насыщения свободных валентностей продуктов деструкции, в этом случае является цепная реакция присоединения фенильных радикалов к бензольным кольцам, сопровождающаяся образованием дифенильных структур и выбросом атомов водорода.

Для получения дополнительных данных о механизме распада карбонилсодержащих соединений под действием атомарного водорода была проведена реакция между атомарным водородом и наиболее летучими модельными соединениями — ФБ и ДФК — при температуре 120—150° и определен состав образующихся при этом продуктов. В этом случае основными продуктами деструкции также являются бензол и фенол, но в соотношении 4 : 1 для ФБ и 1 : 1 для ДФК, т. е. в соотношениях, отличающихся от найденных для продуктов термораспада этих соединений. Это, по-видимому,

связано с тем, что при низких температурах распад радикалов, образующихся при присоединении атома водорода к карбонильной группе, протекает преимущественно в направлении образования более стабильных продуктов (бензол и феноксильный радикал, а не фенол и фенильный радикал).

Результаты, полученные при исследовании модельных систем, позволяют сделать некоторые выводы о механизме деструкции ПФТФ. Как видно из таблицы, выход CO<sub>2</sub> при деструкции ПФТФ заметно выше, чем при деструкции модельных соединений, что, возможно, в какой-то степени связано с протеканием гидролиза за счет сорбированной полимерами влаги. В частности, с протеканием этих процессов может быть связано образование бензойной кислоты и, следовательно, какой-то части бензола. Необходимо, однако, иметь ввиду, что образование бензойной кислоты возможно не только по гидролитическому, но и по цепному свободнорадикальному механизму, так как известно, что атомарный водород может присоединяться не только к углеродному, но и к кислородному атому карбонильной группы [10]. В случае сложноэфирной связи этот процесс будет выглядеть следующим образом:



Возможно, что образование части фенола и гидрохинона также связано с протеканием гидролитических процессов. Тем не менее высокий выход бензола и CO (главные продукты деструкции) при сравнительно низком выходе гидрохинона указывает на то, что и в случае термораспада полимеров цепные свободнорадикальные реакции играют существенную роль и что концевыми группами фрагментов, образующихся в ходе деструкции полимерных цепей, являются ДБГ-группы, распад которых, как уже указывалось выше, приводит к выделению бензола, отщеплению бензохинона, CO и к образованию концевого фенильного радикала. Отрыв этим радикалом атомов водорода от соседних полимерных цепей должен привести к регенерации концевой ДБГ-группировки и т. д.

Присоединение фенильного радикала к бензольному кольцу соседней цепи будет приводить к спшиванию полимерных молекул и образованию атомарного водорода, присоединение которого к карбонильной группе и протекание последующих деструктивных реакций приведет к образованию концевой фенильной группы.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют считать, что при термической деструкции ароматических полиэфиров весьма важную роль играют цепные свободнорадикальные процессы, включающие присоединение атомарного водорода к карбонильной группе и последующий распад образовавшегося при этом радикала.

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

Поступила в редакцию  
25 IX 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Журавлева, В. В. Родз, Высокомолек. соед., A10, 569, 1968.
2. A. Davis, J. H. Golden, Europ. Polymer J., 4, 581, 1968.
3. G. F. L. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2969, 1969.
4. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A16, 581, 1974.
5. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 207, 1121, 1972.
6. Л. И. Данилина, С. А. Могов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 2597, 1975.

7. Ю. В. Егорова, В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, Высокомолек. соед., 2, 1475, 1960.
  8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 82.
  9. Л. И. Данилина, В. И. Муромцев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 2592, 1975.
  10. C. Chachaty, M. C. Schmidt, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 527, 1965.
- 

**THERMAL DEGRADATION OF AROMATIC POLYESTERS**  
*Motov S. A., Danilina L. I., Pravednikov A. N.*

**S u m m a r y**

The products of the hightemperature decay of polyphenyleneterephthalate and some compounds simulating some fragments of its chains have been studied. It was shown that the degradation of these compounds followed the chain free radical mechanism with the predomination of ester bonds decay as a result of their interaction with atomar hydrogen.

---