

УДК 541.64:536.4

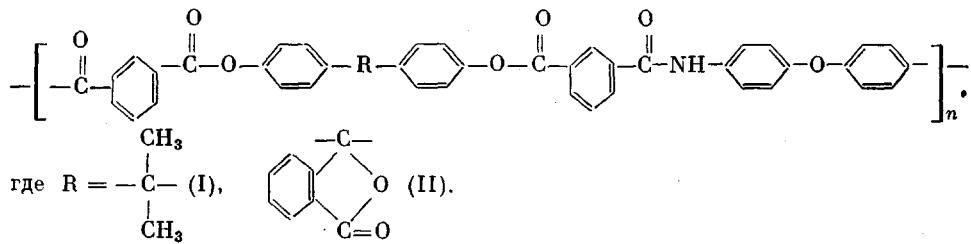
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАРИЛАТАМИЛОВ

Шелгаева В.Г., Микитаев А.К., Шелгаев В.Н.

В интервале температур 300–500° исследована термическая деструкция полиацеталатамидов. Изучена кинетика образования газообразных и жидкых продуктов распада (включая воду). Установлено, что полиацеталатамиды распадаются по радикально-цепному и ионному механизмам. Доля последнего увеличивается по мере увеличения выхода воды.

Термическая стабильность полимеров является одним из основных критериев их практического применения. Такие полимеры, как полиарилаты и ароматические полиамиды, обладающие высокой термостойкостью, в настоящее время уже достаточно подробно исследованы [1–6].

Нами изучена термическая деструкция ранее неисследованных полипарилатамидов (ПАА) следующего строения:



Полиарилатамиды получали методом низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты с дифенилолпропаном или фенолфталеином и 4,4'-диаминодифенилоксидом в среде хлорированных растворителей. Синтезированные полимеры сушили при 150° в вакууме в течение 8 ч. Приведенные вязкости в ДМФ ПАА I и II были соответственно равны 0,64 и 0,53 дL/g.

Пиролиз ПАА осуществляли в вакуумированных ампулах (остаточное давление 0,133 Па) при 300 – 500°. Температуру в пиролитической печи поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Жидкие и газообразные продукты распада анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с помощью приспособления, обеспечивающего вскрытие ампулы и подачу продуктов в хроматографическую колонку [7]. Для разделения окислов углерода, водорода и метана использовали колонку длиной 1,5 м, наполненную активированным углем АГ-3. Условия хроматографирования были следующие: скорость газа-носителя (аргона) 37,5 мл/мин, температура термостата колонок 90°. Все газы делили с коэффициентом более единицы ($K > 1$). Для определения воды использовали колонку длиной 5 м, наполненную полисорбом-1, на который был нанесен полиэтиленгликольадипинат. Условия хроматографирования в этом случае были следующие: скорость газа-носителя (азота) 50,0 мл/мин, температура термостата колонок 120°. Деление жидких продуктов пиролиза осуществляли на колонке длиной 1,5 м с насадкой из силиконо-вого каучука, нанесенного на хромосорб, при скорости газа-носителя (аргона) 30 мл/мин и программируемом подъеме температуры от 35 до 250°.

Для определения количества того или иного продукта распада в смеси пользовались калибровочными графиками, построенными с применением чистых веществ.

Термогравиметрические исследования выполняли на электронных термовесах

¹ Полиарилатамиды синтезированы Ю. И. Колечко.

B-70 фирмы «Setaram» в атмосфере воздуха и азота при скорости нагревания 8 град/мин.

Твердые остатки и жидкие продукты деструкции исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Perkin-Elmer» (модель 283).

Результаты, полученные на основании анализа кривых ТГА обоих полимеров, полученных на воздухе и в среде азота, представлены в табл. 1.

Из таблицы следует, что ПАА I более термостабилен, чем II (об этом свидетельствуют температуры начальных и 10%-ной потери в весе в обеих средах). Однако температура 30%-ной потери в весе в случае полимера II выше, что связано с более высокой термостойкостью вторичных структур (по сути дела, новых полимеров), образующихся в процессе распада I и II. Обращает на себя внимание значительная доля коксовых остатков

Таблица 1
Некоторые температурные характеристики и константы распада ПАА
на воздухе и в азоте *

Полимер	Среда	T_H , °	T_{10}	T_{30}	Кокс, %	E^{**} , кДж/моль
I	Азот	430	460	485	52,2	289,1
	Воздух	410	450	480	50,2	257,5
II	Азот	420	445	530	52,4	313,5
	Воздух	405	435	520	57,5	229,9

* T_H , T_{10} , T_{30} — соответственно температура начала, 10 и 30%-ной потери в весе.

** E — суммарная энергия активации распада полимера.

для обоих полимеров как в условиях воздуха, так и азота, что косвенно свидетельствует о высокой степени их структурирования в процессе пиролиза.

Анализ ИК-спектров твердых продуктов пиролиза I и II (рис. 1, а, б) показал, что уже при 425° проявляются значительные изменения в химической структуре исходных полимеров. Уменьшение интенсивностей полос поглощений (рис. 1, а) 1742, 1650 и 1170 см⁻¹ свидетельствует о распаде соответственно сложноэфирных и амидных связей, а также изопропильных групп [8]. В области неплоскостных деформационных колебаний связей С—Н ароматических колец [8], где ранее имелись полосы 700–730 и 810–870 см⁻¹ (что связано с 1,3- и 1,4-замещениями), появляются новые полосы при 747 и 687 см⁻¹, которые можно отнести к 1,3,5 и 1,2,3 типу замещения в бензольном кольце. Это, вероятно, связано с тем, что образующиеся в процессе термических превращений полимеров различные радикалы присоединяются к фениленовым фрагментам макроцепи. Именно эти реакции приводят первоначально к разветвлению, а затем к сшиванию макроцепей. Необходимо также отметить, что интенсивность поглощений при 710–730 см⁻¹ заметно уменьшается, в то же время для полос 810–870 см⁻¹ она сохраняется. Это свидетельствует о большой устойчивости основных валентных связей, находящихся в *n*-положении ароматического кольца. Влияние изомерии на термостойкость полиарилатов и полiamидов ранее наблюдали другие исследователи на примере данных волюметрического [2] и хроматографического анализов [9].

Повышение температуры пиролиза до 450° приводит к почти полному разрушению сложноэфирных и заметному разложению амидных связей (рис. 1, а, спектр 3). Значительное поглощение при 1217 см⁻¹ свидетельствует о высокой стабильности фрагментов, содержащих простую эфирную связь. Дальнейшее повышение температуры пиролиза ведет к более глубокому разложению ПАА I (спектры 4, 5), но даже в этом случае он содержит некоторое количество амидных и эфирных связей.

Анализ ИК-спектров жидких продуктов распада ПАА I (рис. 1, в) показал, что они состоят из олигомерных полиарилатов (полное совпадение

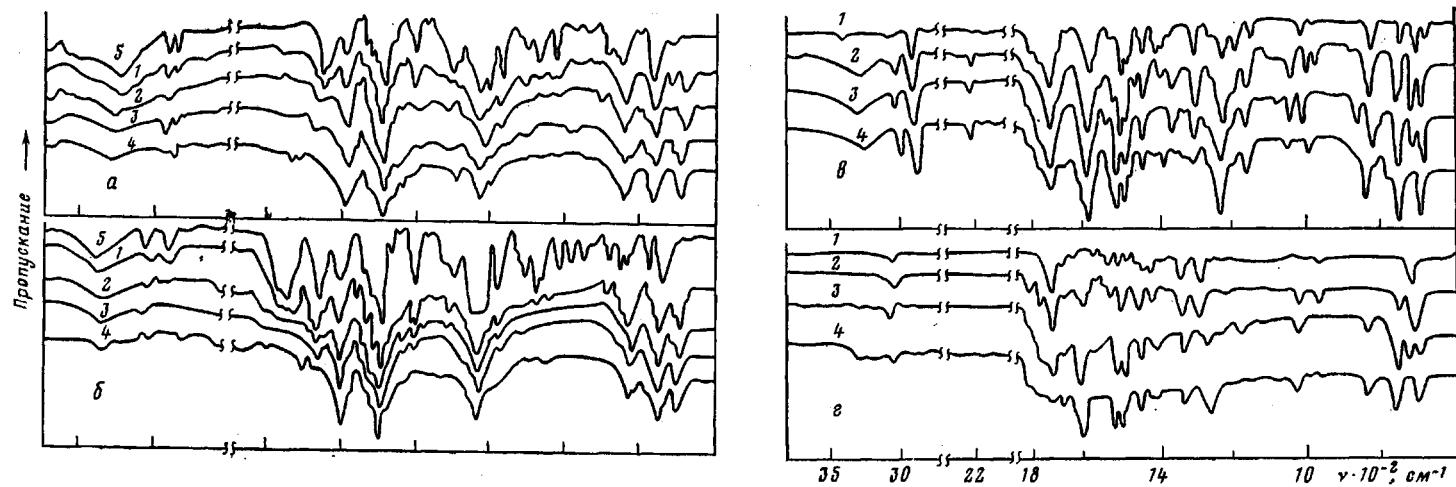


Рис. 1. ИК-спектры продуктов пиролиза ПАА I (а, е) и II (б, г), полученных после термостатирования в течение 30 мин при 425 (1), 450 (2), 475 (3) и 500° (4); 5 — исходные ПАА; а, б — твердые, е, г — жидкые и смелообразные продукты пиролиза

ние ряда характеристических частот поглощений таких, как 1740, 1660, 1200 и 1020 см⁻¹ со спектром исходного полимера), гидроксил- и карбоксил- содержащих соединений — кислот, фенола. Последнее подтверждается наличием полос поглощений в области 3700–3100 и 1720–1690 см⁻¹. Так же как и в спектрах твердых остатков, в области 870–650 см⁻¹ имеются полосы ранее не наблюдавшиеся в спектре исходного полимера. Появление этих полос, а также одновременное изменение характера поглощения при 2958 см⁻¹ (что вызвано асимметричными валентными колебаниями метильной группы), мы связываем с образованием различных ксилолов и других метилсодержащих соединений. Наличие в спектрах полосы 2240 см⁻¹ обусловлено образованием в процессе распада ПАА I нитрилов ароматических кислот [10]. Как и следовало ожидать, повышение температуры пиролиза приводит к распаду первичных продуктов деструкции, которые содержат карбонил-, карбоксил- и гидрокси-группы, что видно по уменьшению интенсивностей соответствующих полос поглощений (рис. 1, б, спектры 3, 4). Величина поглощения при 1217 см⁻¹ при этом практически не изменилась.

Изменения в ИК-спектрах твердых остатков после термостатирования ПАА II еще более заметны, чем в случае полимера I (рис. 1, б). Как видно, на спектре 2 практически отсутствуют полосы поглощений, характерные для фталидной группировки (1740–1780 см⁻¹ [8]). Кроме того, значительно уменьшалась интенсивность полосы 1300–1240 см⁻¹, что свидетельствует о разложении сложноэфирных связей. В области 880–680 см⁻¹, где характер полос поглощений связан с типом замещения водородных атомов у фениленового фрагмента, появляются новые полосы, характерные для 1, 2, 3- и 1, 3, 5-замещения [8]. Последовательное повышение температуры пиролиза приводит к заметному разрушению и амидных связей (уменьшение поглощения при 1680 см⁻¹, характерного для валентных колебаний C=O в твердых вторичных амидах [10]). Значительное изменение в характере и интенсивности полос поглощения при 840–680 см⁻¹ связано с изменением типа замещения в фениленовых фрагментах макроцепи.

В отличие от ПАА I распад полимера II сопровождается образованием незначительных количеств жидких продуктов деструкции (рис. 1, г, спектры 1–4), которые, согласно ИК-спектрам, состоят из олигомеров, карбоксил-, карбонил- и гидроксилсодержащих соединений. Доказательством последнего являются поглощения при 1740–1680 и 1313–1150 см⁻¹.

Нами также исследована кинетика образования жидких и газообразных продуктов распада полимеров I и II. На рис. 2 представлены кривые выхода летучих для обоих полиарилатов в зависимости от температуры и времени их пиролиза. Можно отметить, что уже при 425° наблюдали образование значительных количеств CO, CO₂ и H₂O. Появление первых двух газов вызвано распадом сложноэфирных и амидных связей. Более высокий выход CO₂ для ПАА II связан с разложением фталидных группировок [11], которые в первоначальный момент, вероятно, являются основным источником CO₂. При увеличении температуры или времени пиролиза доля CO₂ за счет разложения сложноэфирных связей становится значительной, чем и вызван перегиб на кривых (рис. 2, Б, б, кривые 1–3). При более высоких температурах разложения такой перегиб не наблюдали, что свидетельствует об одновременности распада в таких условиях фталидных группировок и сложноэфирных связей. Кривые образования CO не имеют перегибов.

Исходя из кривых накопления воды и ее суммарного выхода (рис. 2, а, в), можно полагать, что реакции концевых аминогрупп с карбонильными, а также карбоксильными с амидными не могут служить основными источниками образования воды, как это предлагалось рядом исследователей [12–14]. Амидные группы, образующиеся в результате взаимодействия концевых карбоксильных групп с аммиаком [14], также, вероятно, не могут быть существенным источником воды. В этом случае

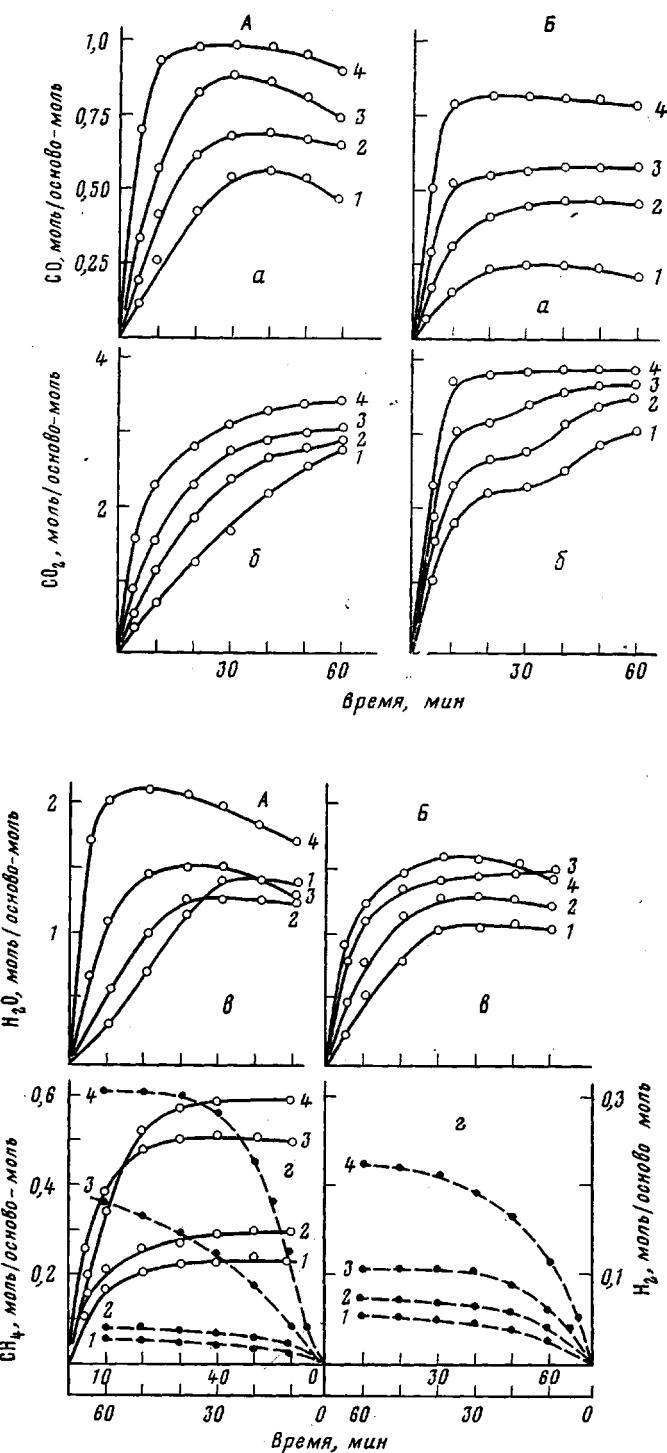
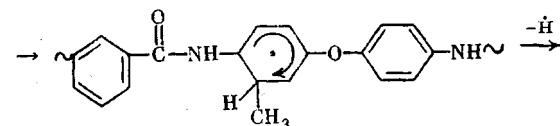
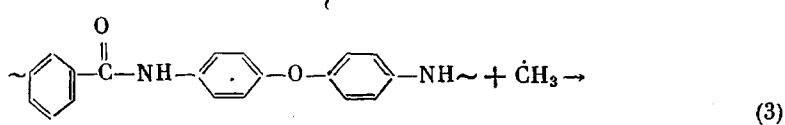
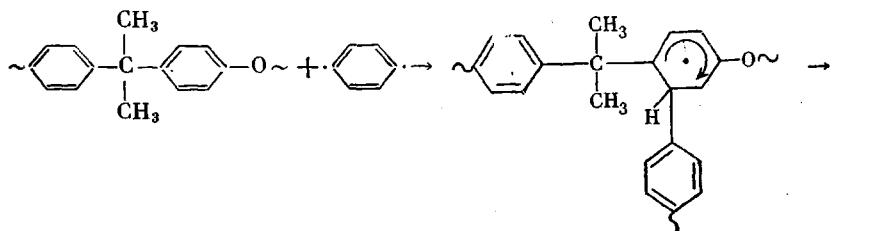
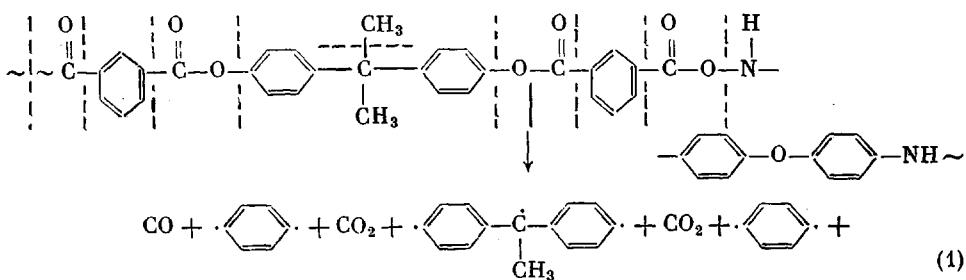
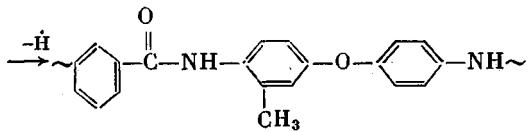


Рис. 2. Кинетика выделения CO (а), CO_2 (б), H_2O (в), CH_4 (сплошные линии) и H_2 (штриховые линии) (г) при разложении ПАА I (А) и II (Б) в зависимости от времени термостатирования: 1 – 425; 2 – 450; 3 – 475; 4 – 500°

выход бензонитрила приблизительно бы соответствовал выходу воды, что не подтверждается ни спектральными данными, ни данными хроматографического анализа. Это можно объяснить тем, что распад амидов сопровождается образованием не только нитрилов, а целой гаммой продуктов, среди которых значительную часть составляют, вероятно, кислоты и альдегиды, как это было установлено на их фторированных аналогах. Содержание нитрилов при этом не превышало 30–35% [15]. Мы полагаем, что основным источником воды является реакция амидных групп соседних макроцепей, а также карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений друг с другом.

Повышение температуры пиролиза приводит к появлению в продуктах распада полиарилатамидов заметного количества водорода, а для ПАА I и метана (рис. 2, а, г). Основным источником водорода в случае ПАА I является реакция метилирования и фенилирования ароматических фрагментов макроцепей, а для II – фенилирование. На примере полимера I этот радикально-цепной процесс можно представить следующим образом:





Реакция (2) приводит к спшиванию (структурированию) полиарилатамидов. Последующие реакции радикал-водорода с другими образовавшимися радикалами приводят к появлению ряда соединений, таких как бен-

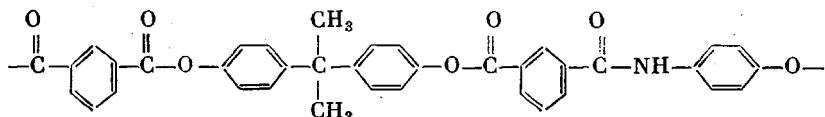
Таблица 2

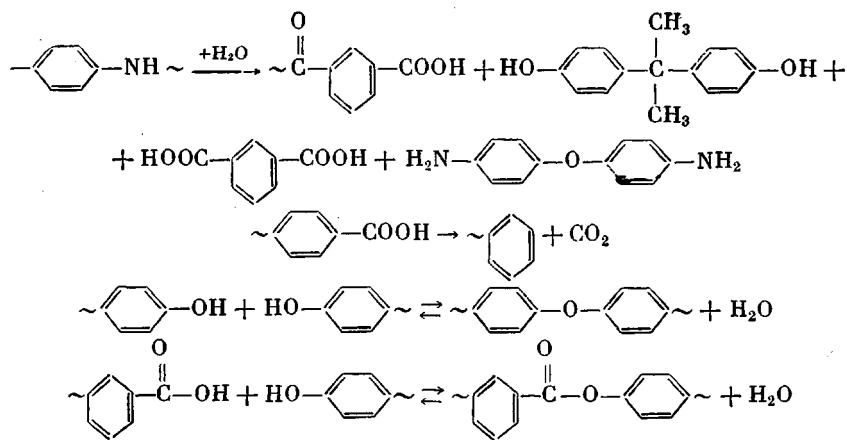
Состав жидких продуктов термодеструкции полиарилатамидов I и II при различных температурах пиролиза

Темпера- тура термоста- тирования	Время термоста- тирова- ния, мин	Продукты деструкции (моль/осново-моль) для					
		I			II		
		C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OH · 10 ³	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OH · 10 ³
425	5	—	—	0,01	—	—	0,08
	10	—	—	0,06	—	—	0,11
	20	0,04	0,180	0,22	0,04	—	0,12
	30	0,03	0,190	0,40	0,10	—	0,12
	40	0,06	0,210	0,24	0,17	—	0,06
	50	0,10	0,240	0,28	0,17	—	0,10
450	5	—	—	0,04	0,02	—	0,28
	10	0,05	0,190	0,16	0,04	—	0,06
	20	0,25	0,300	0,33	0,10	—	0,27
	30	0,33	0,370	0,29	0,22	0,230	0,23
	40	0,35	0,370	0,20	0,32	0,250	0,25
	50	0,61	0,500	0,26	0,35	0,280	0,20
475	5	—	—	0,32	0,06	—	0,05
	10	0,19	0,410	0,17	0,26	0,230	0,13
	20	0,51	0,490	0,41	0,35	0,260	0,16
	30	0,72	0,580	0,38	0,56	0,310	0,24
	40	0,71	0,660	0,44	0,65	0,300	0,35
	50	0,66	0,650	0,21	0,69	0,300	0,40
490	5	0,14	0,230	0,24	0,10	—	0,26
	10	0,42	0,360	0,18	0,19	0,240	0,26
	20	0,65	0,470	0,26	0,70	0,280	0,18
	30	0,87	0,590	0,12	0,60	0,290	0,27
	40	0,95	0,680	0,13	0,70	0,340	0,16
	50	0,93	0,600	0,12	0,71	0,360	0,13

зол, толуол, фенол, кинетика выделения которых также была исследована нами (табл. 2).

Так как разложение обоих полиарилатамидов сопровождается образованием значительных количеств воды, то роль гидролитических реакций при их деструкции несомненно велика. Причем доля гидролитического механизма распада в обоих случаях увеличивается по мере накопления воды. При этом образуется целый ряд соединений, которые в свою очередь претерпевают последующие превращения:





ЛИТЕРАТУРА

- Коварская Б. М., Стрижкова А. С., Левантовская И. И., Шабадаш А. Н., Нейман М. Б., Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М. Исследование термической деструкции конденсационных смол. III. Термическая деструкция гетероцепных полиэфиров (полиарилатов).—Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 3, с. 433.
- Родз В. В., Журавлева И. В., Рафиков С. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н. Химические превращения полимеров. XVIII. Кинетика термической деструкции полиарилатов на основе фенолфталеина.—Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 994.
- Журавлева И. В., Родз В. В., Рафиков С. Р. Химические превращения полимеров. Сообщ. XIX Термическая деструкция полиарилатов на основе фенолфталеина с терефталевой и изофталевой кислотами.—Изв. АН СССР. Серия химич., 1965, № 2, с. 269.
- Ehlmers G. E. L., Fisch K. R., Powell W. R. Thermal Degradation of Polymer with Phenylene Units in the Chain. III Polyarilates J. Polymer. Sci., A-1, 1969, v. 7, p. 2969.
- Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 319.
- Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975, с. 125.
- Агрушкевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейлин Г. М., Коршак В. В. Исследование термохимических превращений полимеров и низкомолекулярных соединений в различных средах ампульным методом с использованием газовой хроматографии.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 229.
- Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 263.
- Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. Термостойкость полигетероарилатов.—В кн.: Производство синтетических волокон. М.: Химия, 1971, с. 265.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 202.
- Журавлева И. В. Старение и стабилизация некоторых полиарилатов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964, с. 82.
- Челнокова Г. Н., Рафиков С. Р. Химические превращения полимеров. XVI. Высокотемпературная деструкция полизантоамида и поликаапронамида в замкнутой системе.—Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 710.
- Краснов Е. П., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Логунова В. И., Беляков В. К., Полякова Г. А. Термическое разложение изомерных ароматических полiamидов.—Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 380.
- Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. Термическое разложение ароматических полiamидов различной химической структуры.—Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1930.
- Шелгаев В. Н. Термическая деструкция полиперфтороксаалкилентриазинов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976, с. 69.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
4.VIII.1980

SOME FEATURES OF THERMAL DEGRADATION
OF POLYARYLATEAMIDES

Shelgaeva V. G., Mikitaev A. K., Shelgaev V. N.

S u m m a r y

The thermal degradation of polyarylteamides has been studied in 300-500° temperature range. The kinetics of the formation of gaseous and liquid degradation products (including water) was studied. The radical-chain and ionic mechanism of the degradation of polyarylteamides was found. The contribution of ionic mechanism is increased with increasing of water yield.
