

УДК 541.64:536.4

**О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ**

*Вахрушева Н. А., Журавлева И. В., Рафиков С. Р.,  
Павлова С.-С. А.*

Изучено поведение полиарилатов различного химического строения в условиях высокотемпературной деструкции в инертной атмосфере и в парах воды. Показано различие в термостойкости кардовых полиэфиров, связанное со взаимным влиянием лактонного цикла и сложноэфирной группы в цепи полимера.

Вопросам изучения термостойкости полиарилатов посвящено немало работ. Особый интерес представляют полиарилаты с боковыми заместителями ароматического характера, особенно кардовыми группировками (фталидной, флуореновой). Наличие таких заместителей заметно повышает устойчивость полиарилатов к действию повышенных температур и кислорода [1, 2]. Успешно решаются вопросы стабилизации таких полимеров как путем введения различных добавок [3], так и модификацией при введении дополнительных групп в цепь полимера [4–6]. Но до сих пор не выяснен механизм взаимного влияния фталидного цикла и сложноэфирной группы в цепи полимера и влияния положения карбонильной группы на термическую устойчивость полимера. Не решен вопрос об относительной устойчивости лактонного цикла и сложноэфирной группы в цепи. Это имеет принципиальное значение, так как при гомолитическом распаде лактонного цикла возможно образование поперечной связи между цепями, что должно привести к существенной модификации свойств полимеров. В случае более легкого гомолитического разрыва сложноэфирной связи в основной цепи в зависимости от глубины процесса может происходить как разветвление цепей, так и их деструкция.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование термического поведения полиарилата и полиарилата, отличающихся положением карбонильной группы в цепи относительно фталидной группировки. Строение и свойства взятых для изучения полимеров представлены в табл. 1.

Исследование термостойкости полимеров проводили в различных условиях.

Термолиз в инертной атмосфере в динамических условиях осуществляли на термовесах фирмы «Seteram» с одновременным хроматографическим анализом газообразных продуктов при скорости подъема температуры 5 град/мин.

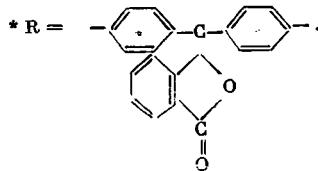
В условиях гидролиза в изотермическом отжиге в диапазоне температур 150–350° процесс проводили в запаянных ампулах объемом 6,5–7 см<sup>3</sup>. Анализ газообразных продуктов осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием колонок с поропаком-*Q* и углем марки СКТ-6.

Вязкость растворов полимеров в хлороформе измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25°.

В условиях деструкции в инертной атмосфере изучали две пары полимеров (I, II и III, IV), содержащих лактонный цикл и сложноэфирную связь в цепи и являю-

**Таблица 1**  
Строение и некоторые свойства исследованных полимеров

Полимер	Структурная формула *	$T^\circ$ размягч [7]	[ $\eta$ ], дл/г
I		-	-
II		270	0,75
III		320	0,39
IV		340	0,75
V		350, 400	0,49
VI		345	1,01
VII	-R-		0,35
VIII		340	0,42
IX		-	0,96



**Таблица 2**

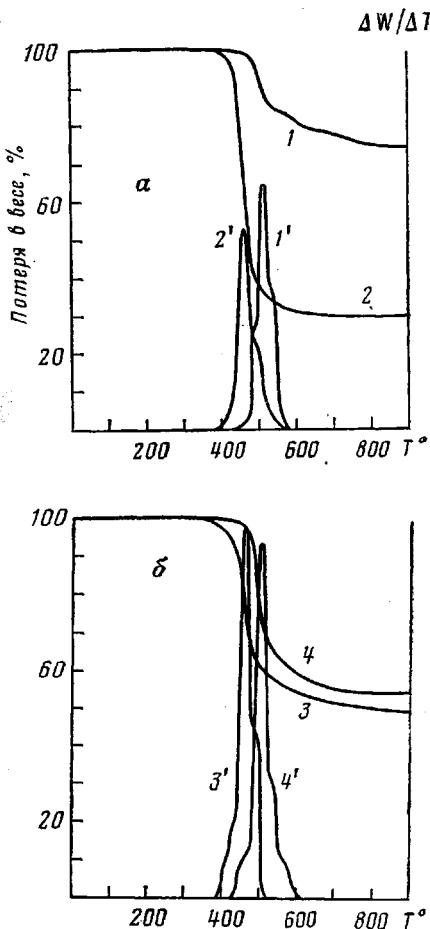
Легколетучие продукты гидролиза полимеров  
(Время 1 ч, 350°)

Полимер	Количество летучих, моль/осново-моль			
	CO	CO <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>	$\frac{CO + CO_2}{n-COO}$
II	0,076	0,374	0,450	0,150
IV	0,051	0,429	0,480	0,160
III	0,064	0,390	0,454	0,151
VI	0,017	0,440	0,457	0,152
V	0,067	0,270	0,337	0,112
VIII	0,197	0,594	0,791	0,198
VII	0,129	0,093	0,222	0,222

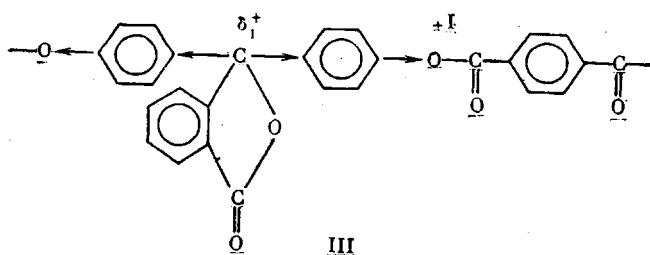
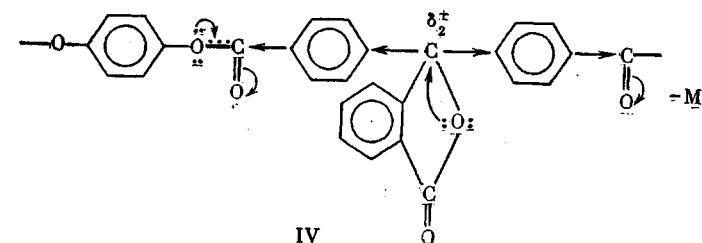
щихся изомерами по положению карбонильной группы, полизэфир IX, содержащий только сложноэфирную связь, а также поликариленфталайд VII без сложноэфирной связи в основной цепи.

На рисунке представлены интегральные кривые ТГА и дифференциальные кривые выделения двуокиси углерода из полиарилатов в инертной атмосфере. При термодеструкции полимера VII (кривая 1) основным продуктом распада лактонного цикла является двуокись углерода, максимум выделения которой наблюдается при  $500^\circ$ . В полимерах IV (кривая 4) и II (на рисунке не приведен) максимум выделения  $\text{CO}_2$  также лежит в области  $500^\circ$ , хотя небольшое количество  $\text{CO}_2$  выделяется уже при  $450^\circ$ . В полимерах же III и I (на рисунке не приведен) на кривой выделения двуокиси углерода имеются два максимума: основной при  $450^\circ$ , обусловленный распадом сложноэфирной группы в цепи, и второй при  $500^\circ$ . Тот же максимум при  $450^\circ$  наблюдается и у полимера IX, содержащего только сложноэфирную связь (кривая 2). Такое различие в образовании двуокиси углерода, видимо, можно объяснить различным положением сложноэфирной группы в цепи этих двух пар полимеров (I, II и III, IV).

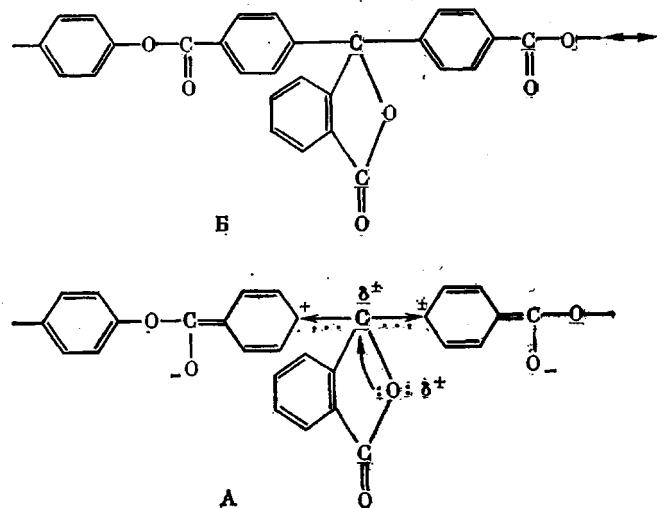
В полимере IV за счет мезомерного эффекта  $-M$  сложноэфирной группы в цепи связующий четвертичный атом углерода становится более электронодефицитным, чем аналогичный центр в полимере III, где действует только индуктивный эффект ( $+I$ ).



Интегральные кривые ТГА (1-4) и дифференциальные кривые выделения двуокиси углерода (1'-4'). а: 1, 1' – полимер VII, 2, 2' – IX, б: 3, 3' – III, 4, 4' – полимер IV



В случае полимера III компенсация дефицита электронной плотности на четвертичном атоме углерода осуществляется за счет участия соседних ароматических циклов. В случае же полимера IV подобная делокализация возможна, кроме того, за счет участия двух соседних карбонильных групп в *пара*-положении к этому атому. В свою очередь в перераспределении электронной плотности на карбонильной группе могут участвовать неподеленные *p*-электроны кислородного атома сложноэфирного остатка, вследствие чего связь C—O приобретает частично двоесвязный характер, что должно привести к возрастанию термической стабильности этой молекулы. Сопряженные двойные связи *пара*-замещенных фрагментов линейной цепи и орто-замещенного фрагмента фталидного звена (как у полимера IV) должны иметь запас энергии на 20–25 кДж меньше, чем изолированные. Одна из рассматриваемых мезомерных форм (A) у полимера IV должна обладать более низкой энергией, чем ее классическая структура Б.



Поэтому цепь IV, в которой имеется сопряжение двойных связей, энергетически более выгодна, вследствие чего сложноэфирная группа в цепи становится более термостойкой и максимум выделения CO<sub>2</sub> наблюдается при той же температуре, что и у лактонного цикла. В полимерах I и III сопряжения двойных связей нет и, следовательно, мезомерный эффект отсутствует, поэтому структура энергетически менее выгодна, и максимум выделения CO<sub>2</sub> из сложноэфирной связи находится уже в области 450, а из лактонного цикла — в области 500°.

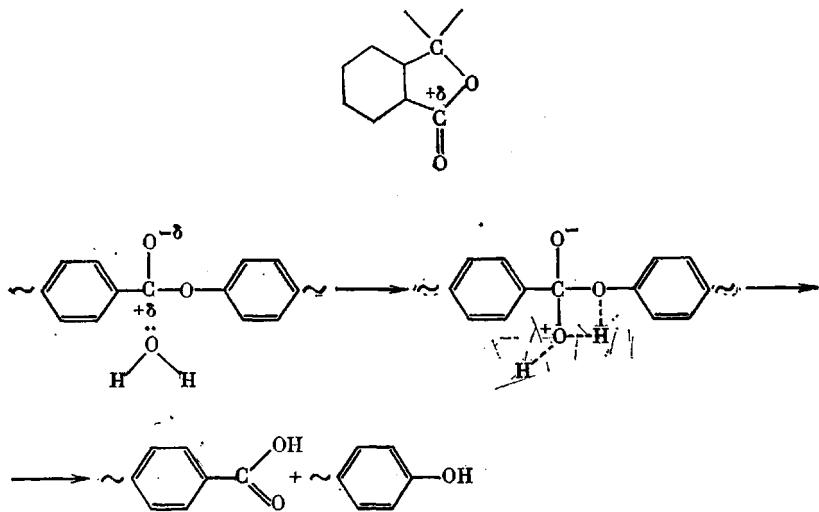
Выбор условий гидролиза проводили на примере полиарилата II. Было найдено, что кривая выделения CO<sub>2</sub> при максимальной температуре исследования 400° и времени нагревания 1 ч выходит на плато при соотношении H<sub>2</sub>O : COO<sup>-</sup> = 2, поэтому опыты проводили при двукратном избытке воды на каждую сложноэфирную группу, включая фталидный цикл.

Поскольку исследованные полимеры имели разную характеристическую вязкость, предварительно было выяснено влияние ММ на деструкцию в условиях возможного гидролиза. Для этого были взяты две фракции полимера V:  $M_w=14\,000$  ( $[\eta]_{D,\lambda}^{25}=0,405$  дL/g) и  $M_w=36\,000$  ( $[\eta]_{D,\lambda}^{25}=0,783$  дL/g). При прогревании этих фракций в течение 1 ч при 250° вязкость образцов понизилась на 59 и 56% соответственно. Следовательно, величина ММ существенно не влияет на конечные результаты гидролиза полиарилатов, что позволяет сравнивать полимеры с разной исходной характеристической вязкостью.

Исследование деструкции полиарилатов в присутствии паров воды показало (табл. 2), что начало деструкции в исследуемых объектах сдвигается в область более низких температур и процесс протекает со

значительной скоростью при  $350^\circ$ . Начало газовыделения для этой группы полимеров при гидролизе лежит в интервале температур  $250$ – $300^\circ$ . По сумме окислов углерода видно, что во всех полимерах гидролизуется и лактонный цикл и сложноэфирная группа; их относительную устойчивость можно проследить по зависимости суммы окислов от структуры полимеров. Так, при достижении  $350^\circ$  сумма окислов углерода для всех полимеров практически выравнивается и приближается к  $0,45$  моль/осново-моль. Исключение составляют полимеры VIII и VII, в которых доля фталидных циклов в звене значительно выше, чем в остальных полимерах. Чтобы оценить вклад в газовыделение эфирной группы в цепи и в лактонном цикле, мы разделили сумму окислов углерода на количество сложноэфирных групп в повторяющемся звене. Например, в полимерах I–VI – по три сложноэфирных группы, в VII – одна, в VIII – четыре. Оказалось, что количество окислов углерода, приходящееся на одну сложноэфирную группу, в полимерах VII и VIII значительно выше. Так, для полимера VII при  $350^\circ$   $(CO+CO_2)/n-COO^- = 0,222$ , а для полимера VIII –  $0,198$  моль/осново-моль. Если бы реакция гидролитической деструкции сложноэфирной группы во фталидном цикле и в цепи имела бы одну и ту же энергию активации, что величина  $(CO+CO_2)/n-COO^-$  была бы для всех полимеров одинаковой при данной температуре. Но так как экспериментально полученные суммы окислов углерода, приходящиеся на одну сложноэфирную группу, значительно выше для полимеров VII и VIII, вклад лактонного цикла в образование окислов углерода больше, чем вклад сложноэфирной группы. Следовательно, реакционная способность сложноэфирных групп во фталидных циклах выше и они в условиях данного эксперимента подвергаются гидролитической деструкции в большей степени, чем сложноэфирные группы в цепи.

Если предположить, что гидролиз лактонного цикла протекает по нуклеофильному механизму, то в полиарилатах IV и VI будет преобладать деструкция этого звена. Так как четвертичный атом углерода обденен электронами, атака его нуклеофильными агентами происходит легче.



Поэтому количество  $CO_2$  при деструкции этих полимеров в парах воды должно быть больше, чем у соответствующих изомеров III и V, что хорошо подтверждается экспериментальными данными (табл. 2).

Последующее образование и распад карбоксильных групп приводят 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. Помимо гидролитического разрыва сложно-

эфирных связей наблюдается гомолитический распад, вследствие чего в продуктах деструкции появляется окись углерода.

Таким образом, в условиях термодеструкции, где преобладают радикальные процессы, более подвержена распаду сложноэфирная связь в цепи, что особенно заметно в отсутствие сопряжения ее с лактонным циклом. А в условиях гидролиза, где большую роль играют ионные процессы, легче деструктирует лактонный цикл (в случае сопряженных систем — в большей степени).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Родэ В. В., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1362.
2. Лактионов В. М., Крайкин В. А., Рафиков С. Р., Золотухин М. Г., Егоров А. Е., Салазкин С. Н. В кн.: VIII Междунар. микросимп. по поликонденсации. Алма-Ата: Наука, 1981.
3. Рафиков С. Р., Журавлева И. В., Родэ В. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 1, с. 115.
4. Rafikov S. R., Rode V. V., Zhuravleva I. V. Europ. Polymer J., 1969, v. 5, p. 395.
5. Виноградова Н. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1979. 206 с.
6. Рафиков С. Р., Лактионов В. М., Журавлева И. В., Салазкин С. Н., Земскова З. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 795.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Салазкин С. Н., Аскадский А. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 548.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1982

#### ON THE THERMAL STABILITY OF AROMATIC POLYESTERS

*Vakhrushsheva N. A., Zhuravlyova I. V., Rafikov S. R.,  
Pavlova S.-S. A.*

#### Summary

High-temperature stability of polyarylates of different chemical structure in an inert atmosphere and in water vapors were investigated. The distinction in thermal stability of card polyesters, related to the mutual influence of lactone cycle and poly ester groups within the polymer chain, was revealed.