

Конганпиев Аскер Анибальевич

лаборант

ООО «Карагачский молокозавод»

с. Карагач, Кабардино-Балкарская Республика

магистрант

Институт химии и биологии

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный

университет им. Х.М. Бербекова»

г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика

Биногерова Фарида Ахмедовна

магистрант

Институт химии и биологии

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный

университет им. Х.М. Бербекова»

г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика

Паиштова Людмила Руслановна

канд. хим. наук, старший преподаватель

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный

университет им. Х.М. Бербекова»

г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика

МЕХАНИЗМЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

***Аннотация:** данная работа посвящена изучению механизмов расщепления полибутилентерефталата при высоких температурах, а также механизмов расщепления ПБТФ при совместном действии на него температуры и кислорода. Подробно представлены в виде реакций все стадии расщепления полибутилентерефталата. Процесс термоокислительной деструкции ПБТФ протекает через псевдомоно- (если формируются перекисные радикалы) или бимолекулярный (если образуются гидроперекиси) распад.*

Ключевые слова: полибутилентерефталат, термическая деструкция, термоокислительная деструкция.

Целью данной работы является изучение механизмов термической и термоокислительной деструкции полибутилентерефталата и их сравнение.

Термическая деструкция ПБТФ протекает по закону случая. Накопление концевых карбоксильных групп также происходит по линейному закону. Исследования, проводившиеся в этом направлении [2,3,8] свидетельствуют, о двух стадийном механизме термического распада: на стадии инициирования происходит образование циклического переходного состояния в произвольном месте цепи с последующим разрывом, затем от образовавшейся концевой группы отщепляется бутилен (рис. 1).

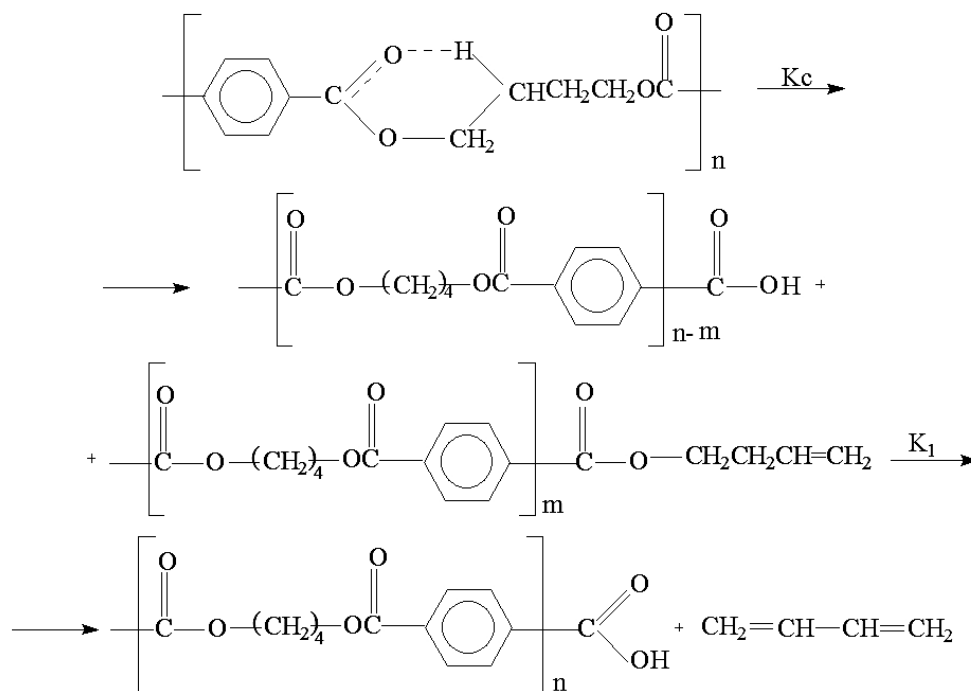


Рис. 1

В свою очередь, процесс не осложнён побочными реакциями.

Учитывая механизм термоокислительной деструкции ПЭТФ [1,2,4,5,7], предложено, что деструкция ПБТФ также протекает по радикальноцепному механизму (схема 1–3) [6; 9].

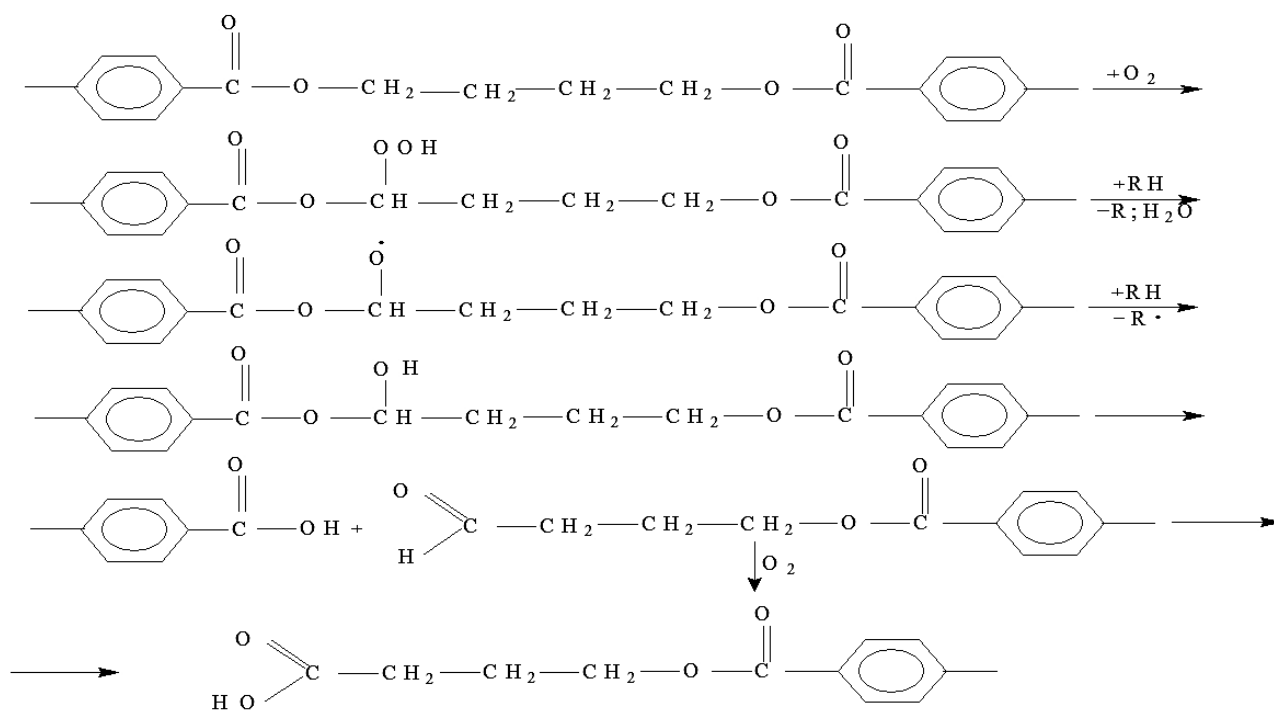


Рис. 2. Схема I

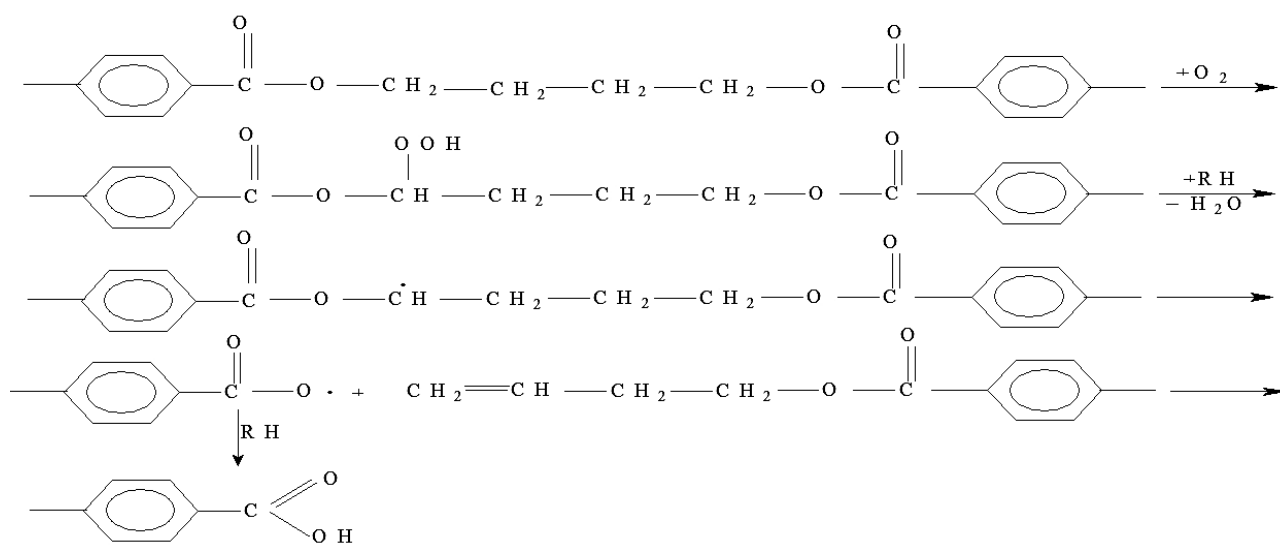


Рис. 3. Схема II

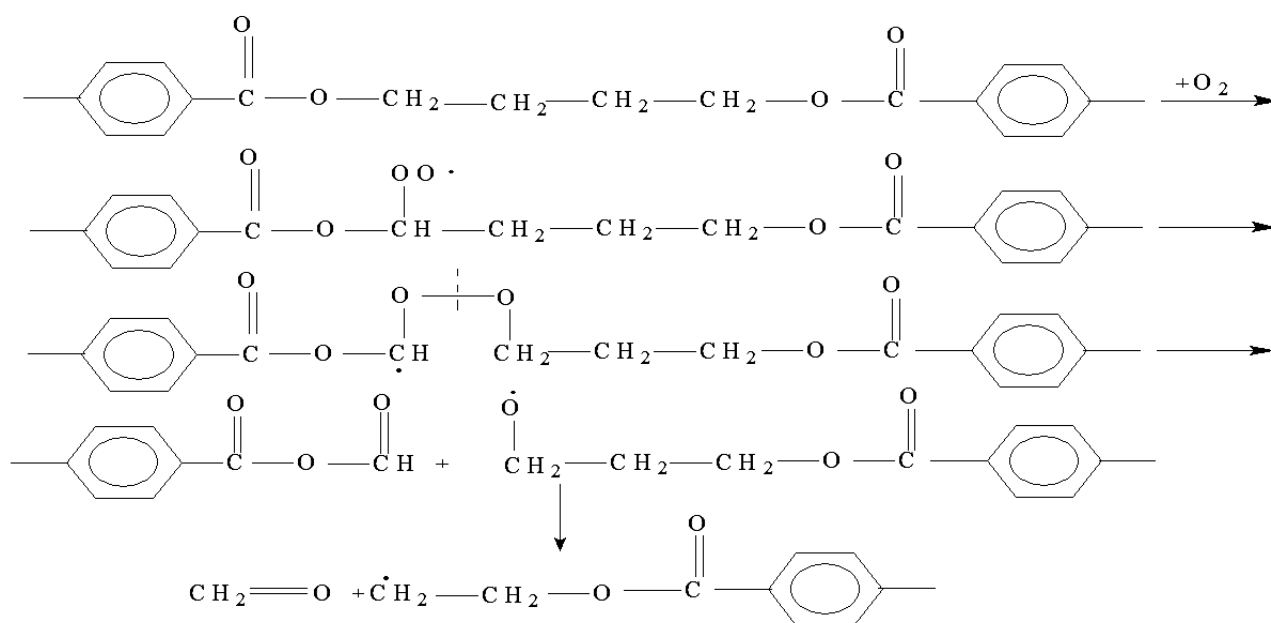


Рис. 4. Схема III

Формальдегид

На первой стадии, как показано на схемах I–III, образуются гидроперекиси и гидроперекисные радикалы. В схемах I–II показано образование гидроперекисей, которые в дальнейшем бимолекулярно распадаются с образованием различных кислотных продуктов. Как показано на схеме III, наряду с гидроперекисями образуются перекисные радикалы. В свою очередь, перекисные радикалы могут изомеризоваться. В дальнейшем происходит псевдомолекулярный распад макромолекулы по связи O–O с образованием молекулы формальдегида (схема III).

Процесс термоокислительной деструкции ПБТФ протекает через псевдомоно- (если формируются перекисные радикалы) или бимолекулярный (если образуются гидроперекиси схем I–II) распад. Однако нельзя исключить и возможность взаимного перехода псевдомоно- и бимолекулярных процессов. Так, если предположить реакцию между гидроперекисью и другим радикалом, то это может привести к образованию перекисных радикалов (схема IV), которые в дальнейшем претерпевают мономолекулярные превращения. И наоборот, если имеет место реакция между перекисным радикалом и другой макромолекулой (схема V), то продукт представляет собой гидроперекись, которая подвержена бимолекулярным превращениям согласно схемам I или II.

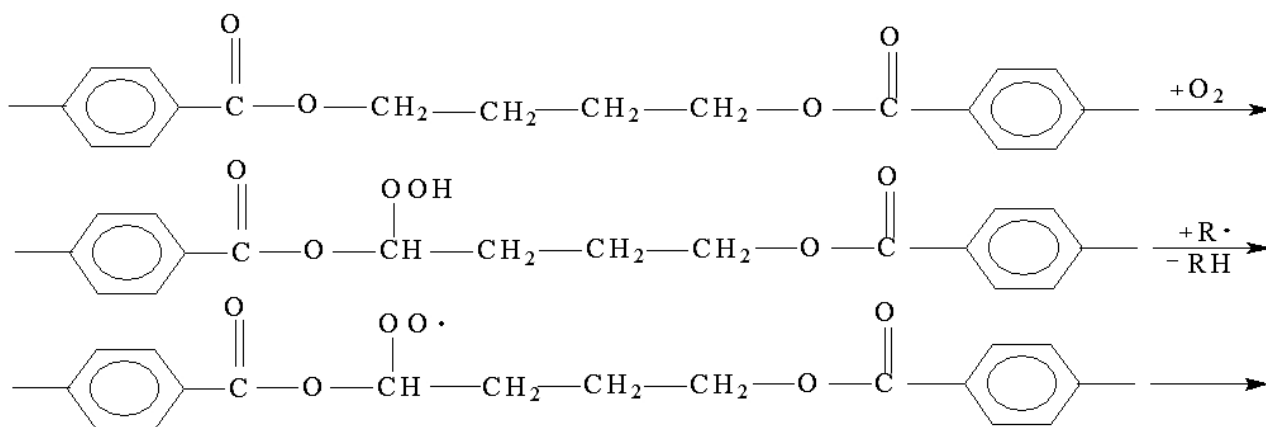


Рис. 5. Схема IV

Далее по схеме III переход бимолекулярной реакции в псевдомономолекулярную.

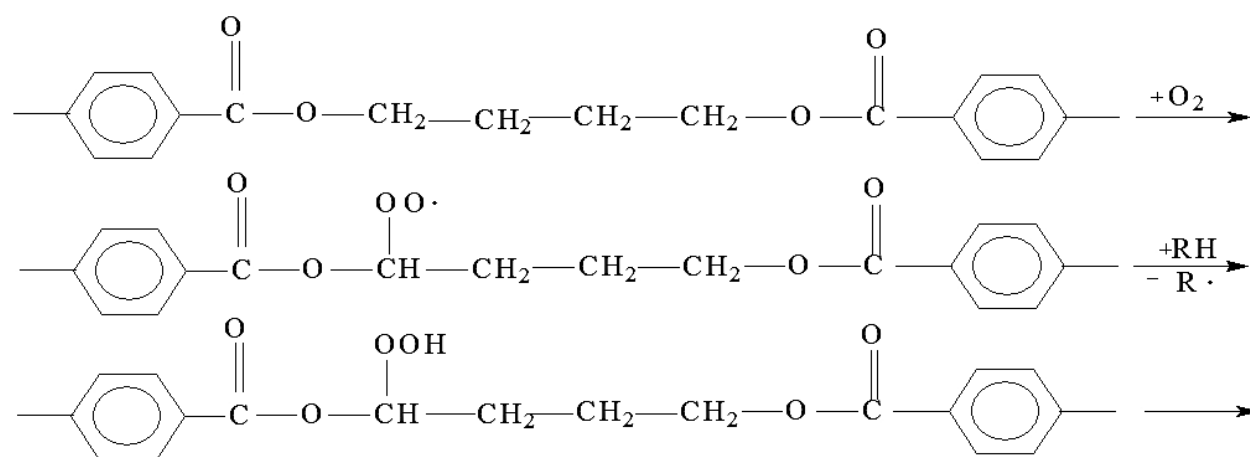


Рис. 6. Схема V

→ далее по схемам I или II.

Исходя из приведённых схем, можно сделать вывод, что процесс термоокислительной деструкции ПБТФ протекает через псевдомоно- (если формируются перекисные радикалы) или бимолекулярный (если образуются гидроперекиси схем I–II) распад. Процесс термической деструкции ПБТФ не осложнён побочными реакциями и может служить удобной моделью для исследования закономерностей термической деструкции поликонденсационных полимеров.

Список литературы

1. Коварская Б.М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров / Б.М. Коварская, А.Б. Блюменфельд, И.И. Левантовская. – М.: Химия, 1977. – 263 с.
2. Гладышев Г.П. Стабилизация термостойких полимеров / Г.П. Гладышев, Ю.А. Ершов, О.А. Шустова. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
3. Montando G., Puglisi C., Samperi F. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. Polym. Degrad. Stab., 1993. – Vol. 42. – №1. – P. 13–28.
4. Zimmerman H. Hiermisehe and thermooxy dative attouproresse des Polyethelenterephthalate // Plast. and Kautsch. 1981. – Vol. 28. – №8. – P. 433–437.
5. Матусевич Б.А. О термостабильности ориентированного полиэтилентерефталата / Б.А. Матусевич, Л.П. Круль [и др.] // ДАН БССР. – 1978. – Т. 22. – №7. – С. 634–636.
6. Борукаев Т.А. Стабилизация и модификация полибутилентерефталатов различными добавками / Т.А. Борукаев, Н.И. Машуков, А.К. Микитаев. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2002. – 80 с.
7. Паштова Л.Р. Фотостабилизация ПБТФ УФ-абсорберами различного механизма действия: Дис. ... канд. хим. наук. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2004. – 116 с.
8. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 675 с.
9. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1979. – 344 с.