

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1971

УДК 678.745:536.4

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА

*И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, О. А. Мочалова,
И. А. Юркова, М. С. Акутина, Б. М. Коварская*

Полисульфон (ПСФ) — новый термопластичный материал, синтезируемый поликонденсацией 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном.

ПСФ стоек к минеральным кислотам, щелочам и растворам солей и сохраняет прочностные и изоляционные свойства при высоких температурах в течение длительного времени [1, 2].

Переработку ПСФ осуществляют при высоких температурах (около 300°), при которых возможно протекание процессов термоокислительной и термической деструкции.

В литературе имеются данные по фото- и фотоокислительной деструкции, по длительному старению ПСФ на воздухе в темноте при 140° [3, 4]. В этих условиях никаких видимых изменений в механических свойствах, растворимости и других показателях не происходит в течение 4000 час.

В работе [5] исследована термическая деструкция ПСФ при температурах выше 450°. На основании анализа продуктов пиролиза авторы [5] считают, что инициирование процесса осуществляется путем разрыва C—S-связей с выделением двуокиси серы SO_2 .

Рассмотрение литературных данных по деструкции ПСФ в различных условиях показывает, что многие вопросы, связанные с механизмом его распада, выяснены недостаточно. Так, например, отсутствуют данные по гидролитической устойчивости этого полимера, не исследовалось термоокисление ПСФ.

Цель настоящей работы — исследование механизма термической деструкции полисульфона, влияния влаги на скорость распада различных связей, а также изучение термоокислительной деструкции, в частности влияния кислорода на прочность связи C—S в этом полимере.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил полисульфон с характеристической вязкостью 0,47 (раствор в хлороформе при 25°). Молекулярный вес его, рассчитанный по формуле $[\eta] = 2,3 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$ [6], составляет 46 000.

Кинетику окисления ПСФ исследовали по уменьшению давления ($-\Delta p$) на статической установке [7], термической деструкции — по повышению давления на установке [8].

Термогравиметрические кривые снимали на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин (на воздухе).

Об изменениях молекулярного веса ПСФ судили по величине характеристической вязкости. Вязкость растворов ПСФ в хлороформе при 25° определяли в вискозиметре Уббеледе.

Газообразные продукты деструкции анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на колонке с силикагелем (ШСК-57); длина колонки 1 м, скорость газа носителя (гелия) — 2 л/час, 20°.

Идентификацию газообразных продуктов проводили методами масс- и ИК-спектроскопии.

Для определения двуокиси серы к газообразным продуктам, отобранным после окончания опыта в вакуумированный сосуд, добавляли 20 мл 6%-ной перекиси водорода. После полуторачасового выдерживания для полного окисления SO_2 в серный ангидрид SO_3 и растворения последнего в воде с образованием H_2SO_4 , 5 мл полученного раствора отбирали в колбочку, к ним добавляли 2,5 мл этилового спирта и 3 капли 0,1%-ного водного раствора индикатора «торон».

Серную кислоту оттитровывали 0,04 н. водным раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до появления оранжевой окраски [9, 10].

ИК-спектры исходного и деструктированного ПСФ снимали на приборе ИКС-22.

Образцы исходного и деструктированного ПСФ (в случае сохранения последними растворимости) наносили из раствора в хлороформе на пластины из NaCl в виде тонких пленок. При потере растворимости деструктированным ПСФ образцы готовили в виде таблеток с КВг. Жидкие продукты деструкции наносили непосредственно на пластины из NaCl в виде тонкого слоя.

Спектры ЯМР высокого разрешения были получены на ЯМР-спектрометре Центральной лаборатории автоматики с частотой 60 МГц. Спектры сняты при 40°; в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. Отнесение резонансных пиков сделано по спектру модельного соединения — дифенилолпропана.

Результаты и их обсуждение

Термическая деструкция ПСФ. При нагревании ПСФ в вакууме деструкция полимера, определяемая по газовыделению, начинается около 350°. Кинетические кривые газовыделения при различных температурах 350—450° приведены на рис. 1. Расчет показывает, что при деструкции 1 г ПСФ за 90 мин. при 450° выделяется 50 мл ($2,2 \cdot 10^{-3}$ молей) газообразных продуктов. Это означает, что практически из каждого г-моля элементарного звена (442 г) в этих условиях выделяется 1 моль газообразных продуктов (таблица). Если при 400° разлагается сравнительно небольшое количество сульфогрупп (за 90 мин. 4,1% от исходного количества), то при 450° происходит распад ~ 70% от общего количества сульфогрупп в полимере.

Газохроматографический, масс- и ИК-спектроскопический анализ показывают, что в состав газообразных продуктов термодеструкции наряду с SO_2 входят также CH_4 , CO и CO_2 .

Так за 90 мин. нагревания 1 г ПСФ в вакууме при 450° выделяется 50 мл газообразных продуктов, содержащих 76% SO_2 , 15% CO_2 , 4,5% CO и 4,5% CH_4 .

За 90 мин. при 450° из 1 г ПСФ в результате деструкции выделяется 15% (от веса исходной навески) газообразных продуктов и 35% жидких продуктов деструкции, накапливающихся на холодных стенках ампулы; твердый нерастворимый и неплавкий остаток в лодочке составляет 50% веса исходного образца.

Для характеристики растворимых жидкых и твердых продуктов деструкции, собирающихся на холодных частях ампулы, были сняты их ИК- и ЯМР-спектры (рис. 2, 3).

Анализ спектров показывает, что в жидких продуктах отсутствуют сульфогруппы: в спектре ЯМР исчезают пики с $\delta = 7,6$ и 7,8 м.д., соответ-

Количество SO_2 , выделившееся при деструкции 1 г ПСФ в различных условиях

Время, мин.	Деструкция в вакууме				Деструкция в атмосфере насыщенного водяного пара			
	$\text{SO}_2 \cdot 10^5$, моли		количество расплавившихся сульфогрупп, %		$\text{SO}_2 \cdot 10^5$, моли		количество расплавившихся сульфогрупп, %	
	400°	450°	400°	450°	400°	450°	400°	450°
15	1,8	20,0	0,8	9,1	1,78	—	0,78	—
30	—	51,0	—	21,0	—	50,0	—	20,0
60	6,2	142	2,7	60,0	6,1	130,0	2,7	59,2
90	9,2	177	4,1	71,0	9,0	170,0	4,0	70,3

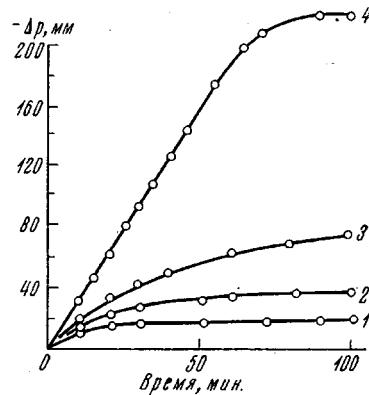


Рис. 1. Кинетические кривые газовыделения при термодеструкции ПСФ в вакууме: 1 — 350; 2 — 400; 3 — 420; 4 — 450°

ствующие протонам фенильных циклов, соседних с SO_2 -группой; в ИК-спектре отсутствуют дублетные полосы около 1300 и 1500 см^{-1} (асимметричные и симметричные валентные колебания SO_2 -групп соответственно) [11].

Полоса же, характеризующая связь арил—O—арил (1240 см^{-1}) в ИК-спектрах, а также сигналы на ЯМР-спектрах в области $\delta = 6,5$ — $7,5$ м.д., соответствующие протонам фенильных циклов, соседних с эфирной связью, сохраняются.

Следует отметить, что в спектре ЯМР жидких продуктов деструкции ПСФ значительно уменьшается интенсивность сигнала изопропильных ме-

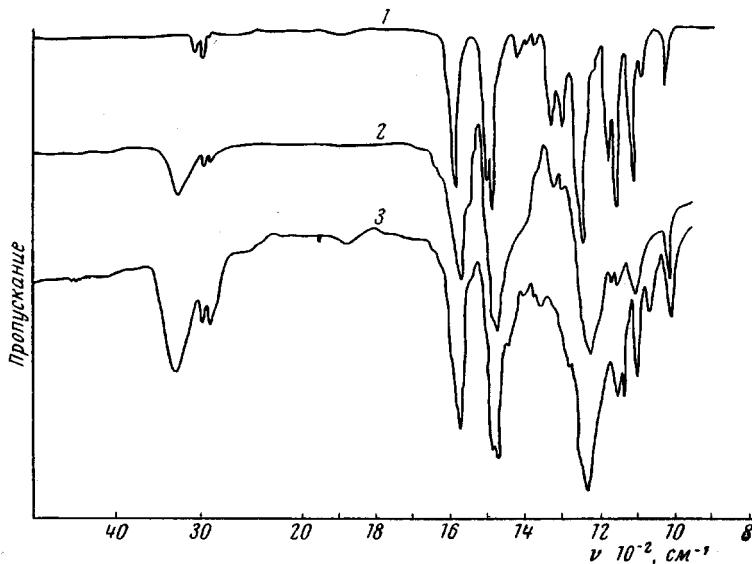


Рис. 2. ИК-спектры:

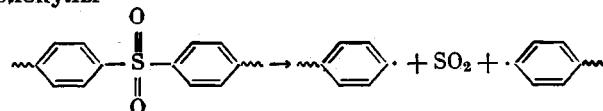
1 — пленка исходного полисульфона; 2 — полисульфон после деструкции в вакууме в течение 90 мин. при 430° (образец в КВГ); 3 — жидкие продукты деструкции полисульфона при 450° в вакууме

тильных групп, и наблюдаются новые по сравнению с исходным полимером сигналы с $\delta = 0,9$ — $1,2$; $2,1$ и $6,2$ м.д. Сигналы в области $\delta = 0,9$ — $1,2$ м.д. характерны для протонов предельных углеводородов. Сигнал с $\delta = 2,1$ м.д. характерен для протонов метильных групп фрагмента $\text{CH}_3-\text{C}=$. Узкий синглет с $\delta = 6,2$ м.д. относится к тидроксильным протонам фенольного типа. При повышении температуры снятия спектра этот пик сдвигается в сторону сильного поля, что характерно для протонов, образующих водородную связь.

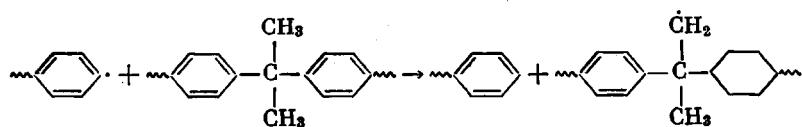
В ИК-спектре смеси жидких продуктов термодеструкции также появляется широкая полоса 3000 — 3500 см^{-1} , характерная для гидроксильных групп, вовлеченных в водородную связь.

В ИК-спектре нерастворимого неплавкого остатка после деструкции ПСФ при 450° полосы асимметричных (около 1300 см^{-1}) и симметричных (1150 см^{-1}) валентных колебаний сульфогрупп сохраняются, однако интенсивность их уменьшается по сравнению с полосой 1240 см^{-1} (арил—O—арил) и полосами при 1600 и 1500 см^{-1} , относящимися к C—C-связям ароматического кольца.

Из всех приведенных выше данных следует, что C—S-связь является наиболее слабой связью в молекуле ПСФ. При разрыве этой связи образуется молекула двуокиси серы и фенильные радикалы на концах разорвавшейся молекулы



Далее фенильные радикалы отрывают атомы водорода от метильных групп и образуют фенильную концевую группу



Наличие двойной связи по соседству с метильной группой (спектр ЯМР жидкого продукта деструкции, рис. 3) показывает, что происходит разрыв

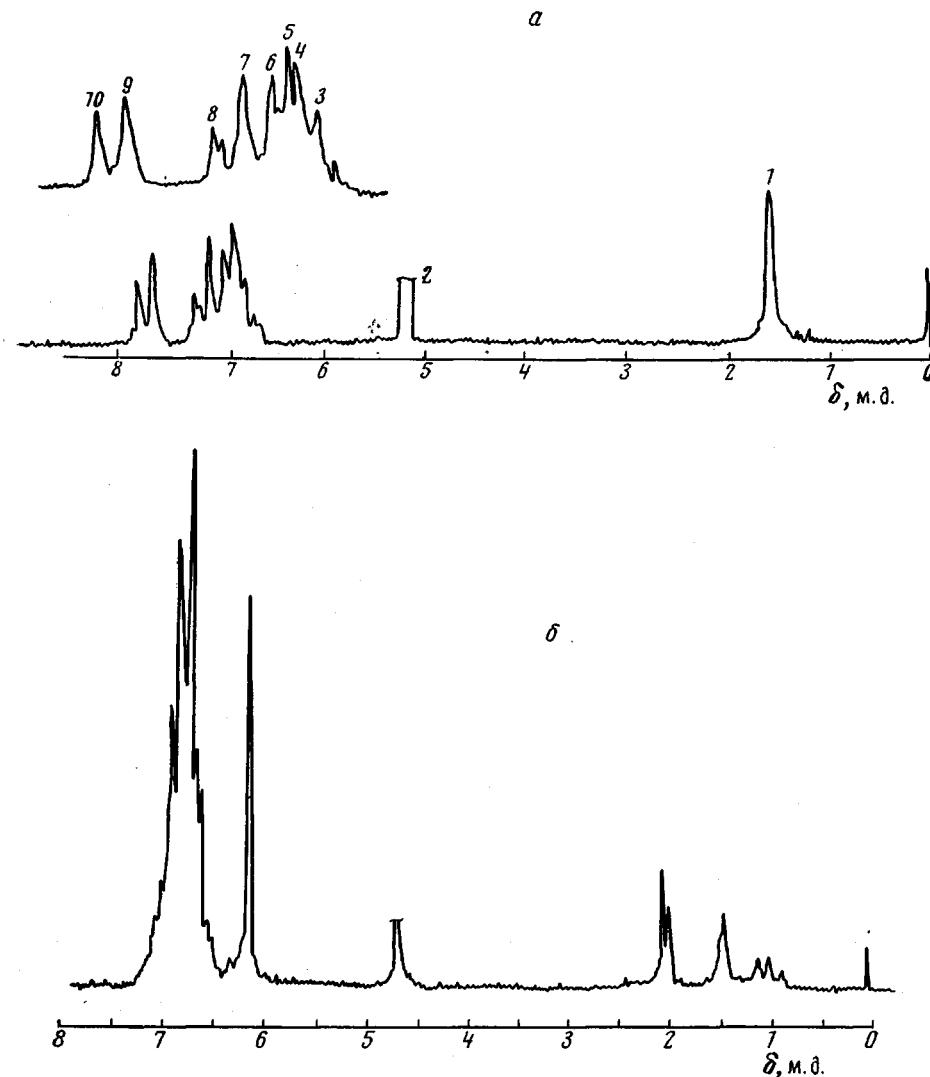


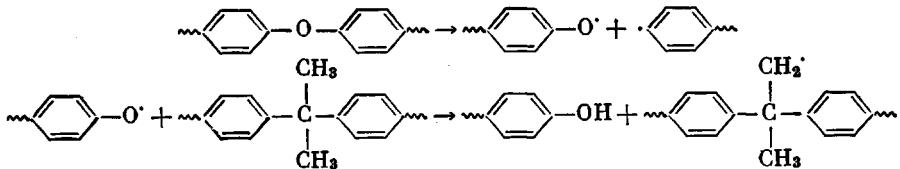
Рис. 3. Спектры ЯМР. Растворитель CH_2Cl_2 , 40° , частота 60 МГц

a — исходный полисульфон: 1 — CH_3 , 2 — CH_2Cl_2 , 3, 5 — сигнал протонов в положении 2,6 дифенилпропановых ароматических циклов; 7, 8 — то же в положении 3, 5; 4, 6 — сигнал протонов в положении 3, 5 дифенилсульфоновых ароматических циклов; 9, 10 — то же в положении 2, 6; **b** — жидкий продукт термодеструкции полисульфона при 450° в вакууме

не только связей $\text{C}-\text{S}$, но и связей $\text{C}-\text{C}$ у центрального углеродного атома в дифенилпропановом фрагменте молекулы ПСФ.

Присутствие метана в продуктах деструкции указывает на разрыв связи $\text{C}-\text{C}$ в пропановом мостике. Механизм же образования кислородсодержа-

ших газообразных продуктов (CO и CO_2) в процессе термодеструкции в вакууме не ясен. Интересно отметить, что в работе [12] указывается на образование этих же продуктов при термодеструкции полифениленоксида. При этом высказывается предположение об образовании данных окислов в результате побочных процессов. Появление в продуктах распада фенольных гидроксильных групп указывает на возможность разрыва по связям арил—O—арил



Твердый остаток после деструкции ПСФ при 450° представляет собой темный продукт, неплавкий и нерастворимый уже через $10-15$ мин. прогревания. В связи с этим изменение вязкости полимера при термодеструкции в вакууме исследовали при более низких температурах.

Данные рис. 4 показывают, что характеристическая вязкость ПСФ после прогревания в вакууме при 400° увеличивается. Через 3 часа наблюдает-

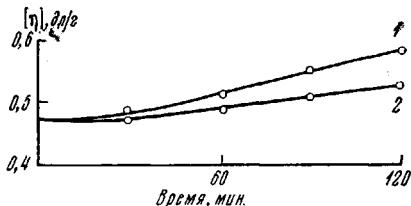


Рис. 4. Изменение характеристической вязкости при термодеструкции ПСФ в вакууме (1) и в атмосфере насыщенного водяного пара (2), 400°

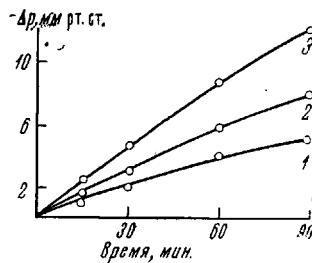


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода, $P_{\text{O}_2} = 400$ мм рт. ст.: 1 — 280° , 2 — 300° , 3 — 320°

ся появление гель-фракции. Это можно объяснить протеканием наряду с процессами распада также и процессов структурирования с преобладанием последних.

Интересно было выяснить, как влияет вода на процессы распада различных связей в молекуле ПСФ.

Простая эфирная связь, как известно, является более стойкой к гидролизу, чем сложноэфирная и тем более карбонатная. Однако данные по гидролитической устойчивости связи арил—O—арил в ПСФ отсутствуют. В литературе нет также данных по влиянию воды на распад связи C—S. Для выяснения последнего исследовали кинетику выделения SO_2 в атмосфере насыщенного водяного пара при 400 и 450° . Из сопоставления приведенных в таблице данных следует, что влага практически не влияет на разрыв связей C—S.

Поскольку распад связи арил—O—арил не приводит к выделению легко анализируемых летучих продуктов, для изучения ее устойчивости к гидролизу был применен метод ИК-спектроскопии.

Значения отношений оптических плотностей D полос 1250 см^{-1} (арил—O—арил), 1300 см^{-1} ($-\text{SO}_2-$) и 1600 см^{-1} (связи—C—C—ароматического кольца) приведены ниже

Образец ПСФ	исходный	после деструкции в вакууме	после деструкции в атмосфере водяного пара
D_{1250}/D_{1300}	3,3	3,4	2,8
D_{1250}/D_{1600}	1,85	1,9	1,54
D_{1300}/D_{1600}	0,55	0,55	0,55

Анализ этих данных показывает, что при термодеструкции в атмосфере водяного пара концентрация эфирных связей в образце уменьшается сильнее, чем концентрация сульфогрупп (в исходном полимере $D_{1250}/D_{1500} = 3,3$, а после деструкции в насыщенном водяном паре — 2,8). Уменьшается также отношение D_{1250}/D_{1600} : в исходном полимере оно составляет 1,85, а после деструкции — 1,54.

Изменения же в образцах ПСФ после деструкции при 400° в вакууме без водяного пара столь незначительны, что не могут быть замечены методом ИК-спектроскопии.

Таким образом, гидролиз ПСФ при высоких температурах приводит к преимущественному распаду связей арил—O—арил.

Эти результаты согласуются с данными по изменению характеристической вязкости ПСФ в процессе деструкции в атмосфере насыщенного водяного пара (рис. 4). Характеристическая вязкость при деструкции во влаге хотя и растет, но существенно медленнее, чем в вакууме.

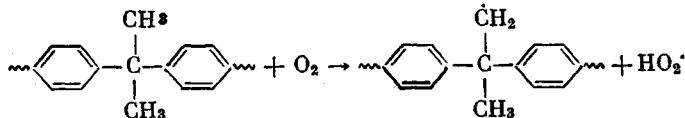
По-видимому, в присутствии водяных паров роль деструктивных процессов повышается и вклад процессов структурирования (разветвления, спивки) в результирующее значение характеристической вязкости уменьшается.

Влияние кислорода на процесс чисто термического распада по связи C—S, приводящего к образованию основного газообразного продукта термической деструкции, исследовали по кинетике выделения двукиси серы в присутствии O_2 . Приведенные на рис. 5 кинетические кривые показывают, что выделение SO_2 при 400° в присутствии кислорода значительно ускоряется. Механизм этого явления не ясен. По-видимому, кислород или продукт окисления инициирует распад ПСФ по связи C—S.

Термоокислительная деструкция ПСФ. Исследование окисления ПСФ проводили при более низких температурах, чем термораспад в вакууме. Окисление ПСФ, определяемое по поглощению кислорода, начинается уже при температурах около 280° (рис. 5).

Характеристическая вязкость ПСФ при термоокислении растет, а не уменьшается, как и при нагревании в вакууме. Так, в процессе окисления ПСФ при 300° и $P_{O_2} = 400$ мм рт. ст. $[\eta]$ через 30 мин. увеличивается на 0,05 по сравнению с характеристической вязкостью исходного ПСФ ($[\eta]_{\text{исх}} = 0,47$).

Очевидно, окисление ПСФ, как и исходного с ним по строению поликарбоната, представляет собой радикально-цепной процесс, причем инициирование осуществляется путем отрыва атома водорода у метильной группы



Далее процесс протекает с образованием перекисных радикалов RO_2^{\cdot} , изомеризация и распад которых может приводить к распаду цепи и накоплению в полимере кислородсодержащих группировок (альдегидного, кетонного и т. п. типа) [13].

Можно ожидать, что вода, всегда образующаяся при окислении, будет способствовать распаду простой эфирной связи.

Устойчивость к окислению для таких полимеров, как ПСФ и поликарбонаты, должна быть примерно равной, однако, как уже указывалось вы-

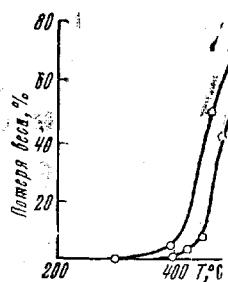


Рис. 6. Термогравиметрические кривые (скорость нагревания на воздухе 5 град/мин): 1 — поликарбонат; 2 — ПСФ

ше, простая эфирная связь в ПСФ более устойчива к гидролизу, чем сложно-эфирная в поликарбонате. Кроме того, хотя связь C—S в молекуле ПСФ и является сравнительно слабой, устойчивость связей в карбонатном мостике в процессе чисто термического распада поликарбоната оказывается меньшей. Так, при термодеструкции поликарбоната в вакууме уже при температурах около 330° наблюдается заметное выделение двуокиси углерода в результате распада карбонатного мостика.

Для ПСФ выделение следов SO₂ наблюдается только при температурах 350° и выше. Действительно, по данным термогравиметрического анализа, полученным для ПСФ и поликарбоната с близкими значениями характеристической вязкости, ПСФ при нагревании на воздухе является более термостойким полимером (рис. 6).

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность И. Я. Слониму и В. П. Пшеницыной за помощь в обсуждении результатов.

Выводы

1. На основании исследования кинетики накопления и состава газообразных, жидких и твердых продуктов термодеструкции полисульфона (ПСФ) в вакууме предложен механизм этого процесса. Наиболее слабой связью при термической деструкции ПСФ в вакууме является связь C—S; наряду с разрывом этой связи, приводящим к выделению двуокиси серы, идет также распад связей арил—C (алифатический) и C—CH₃ в дифенилолпропановом фрагменте молекулы. Происходит также термораспад по простой эфирной связи арил—кислород, приводящий к появлению в продуктах деструкции фенольных гидроксильных групп.

2. Исследована гидролитическая устойчивость ПСФ при высоких температурах (400°). Показано, что влага не влияет на распад связей C—S, но ускоряет распад простых эфирных связей.

3. Увеличение характеристической вязкости полисульфона в процессе термической деструкции при 400° показывает, что процессы структурирования преобладают над деструктивными процессами.

4. Показано, что ПСФ и поликарбонат, полученные на основе дифенилолпропана, проявляют примерно одинаковую устойчивость к окислению, однако вследствие меньшей стабильности поликарбоната в условиях чисто термической деструкции и большей подверженности процессам гидролиза, ПСФ является более термостойким полимером в условиях высокотемпературного окисления.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
5 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лапшин, Пласт. массы, 1967, № 1, 74.
2. H. D. Besett, SPE Journal, 23, 45, 1967.
3. B. D. Gesner, R. L. Kelleher, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1199, 1968.
4. R. L. Kelleher, B. D. Gesner, Polymer Preprints, 8, 664, 1967.
5. W. F. Hale, A. G. Farham, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 7, 503, 1966.
6. Ю. П. Вырский, В. Ф. Кузяев, Е. И. Ахметова, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1968, № 9, 28.
7. Ю. Н. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
8. М. Б. Нейман, Л. И. Голубникова, Б. М. Коварская и др., Высокомолек. соед., 1, 1531, 1959.
9. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967, стр. 117.
10. I. S. Tritz, S. S. Jamatnia, Analyt. Chem., 27, 1461, 1955.
11. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 67, 203.
12. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A11, 849, 1969.
13. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, В. П. Пшеницына, О. В. Смирнова, Т. Н. Ефимович, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A10, 1633, 1968.

THE DEGRADATION OF A POLYSULPHONE POLYMER

*I. I. Levantovskaya, G. V. Dralyuk, O. A. Mochalova
I. A. Yurkova, M. S. Akutin, B. M. Kovarskaya*

Summary

A mechanism for the degradation of a polysulphone polymer prepared by the polycondensation of 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane and 4,4-dichlorophenylsulphone under vacuum was proposed on the basis of studying the gaseous, liquid and solid products of their thermal degradation. During thermal degradation the weakest bond is C—S; the bonds Ar—C— and —C—Me in the diphenylpropyl part of the molecule and also the aromatic ether bond Ar—O—Ar likewise rupture. The presence of moisture does not have any effect on the rupture of C—S bonds but accelerates the rupture of aromatic ether bonds. The thermooxidative degradation kinetics of a polysulphone polymer was studied in the temperature interval 280°—320°C. It was shown that during high temperature oxidation the polysulphone is more thermostable than the polycarbonate.
