

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
Краткие сообщения

Том (Б) XII

1971

№ 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 536.4

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ SO<sub>2</sub>-ГРУППУ

Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков,  
А. В. Волохина, А. И. Корецкая

Модификация термостойких полигетероариленов, осуществляемая за счет изменения изомерии звеньев, введения в полимерную цепь гетероатомов или объемных боковых группировок, проводится с целью увеличения гибкости макромолекул и понижения межмолекулярного взаимодействия. В результате улучшается растворимость полимеров, что крайне важно при переработке их в термостойкие изделия.

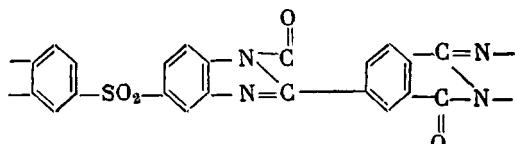
Однако, как отмечено в [1—3], одновременно с этим несколько ухудшается термическая устойчивость полимеров. Понижение термостойкости может происходить либо из-за введения в полимерную цепь «слабых» связей, либо из-за возрастания молекулярной подвижности в макромолекуле при высоких температурах. Совершенно очевидно, что конкретный механизм термического разложения в каждом случае будет зависеть от химического строения полимера.

В настоящей работе было исследовано термическое разложение в вакуме четырех полимеров, содержащих в основной цепи SO<sub>2</sub>-группу.

Поли-(4,4'-difенилсульфон)терефталамид (ПА) был получен поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона и терефталоилхлорида в диметилацетамиде.

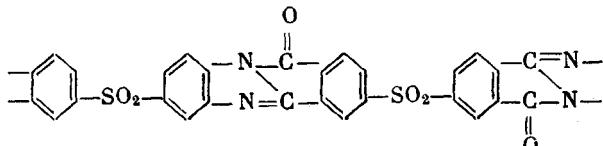
Поли-(4,4'-difенилсульфон)пиromеллитимид (ПИ) синтезирован поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона и пиromеллитового диангидрида в диметилформамиде (полиамидаокислота).

Полиимидаазопирролон (пиррон 1)



был получен поликонденсацией 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона с пиromеллитовым диангидридом в полифосфорной кислоте (полиамидааминокислота).

Полиимидаазопирролон (пиррон 2)



синтезирован поликонденсацией 3,3',4,4'-тетраамиодифенильсульфона с диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенильсульфона в диметилацетамиде (полиамидоаминоокислота).

Полиамидоаминоокислоту и полиамидоаминоокислоты превращали в ПИ и пирроны 1 и 2 соответственно путем ступенчатой термической циклизации в вакууме порядка  $10^{-3}$  мм. Режимы циклизации были выбраны на основании проведенных ранее исследований [3] и литературных данных [4]: 100, 200, 300° в течение 1 часа, 350° в течение 2 час.

Для кинетических измерений и анализа летучих продуктов термического разложения полученных полимеров использовали экспериментальные методики, подробно описанные ранее [2].

Рис. 1. Кинетика газовыделения при термическом разложении пиррона 1: 1 — 380, 2 — 421, 3 — 441, 4 — 454, 5 — 476°

Рис. 2. Зависимость скорости термического разложения  $w$  (моль летучих/осново-  
моль·час) от температуры: 1 — ПА,  
2 — ПИ, 3 — пиррон 1, 4 — пиррон 2

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости  $k$  термического разложения пиррона 1 от обратной температуры

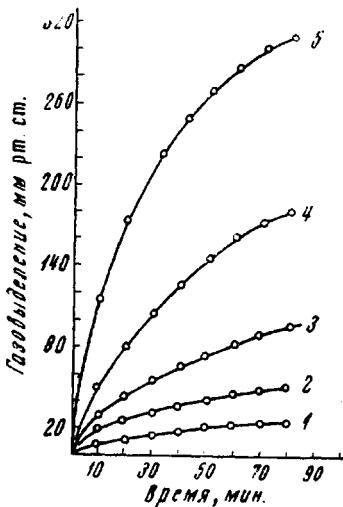


Рис. 1

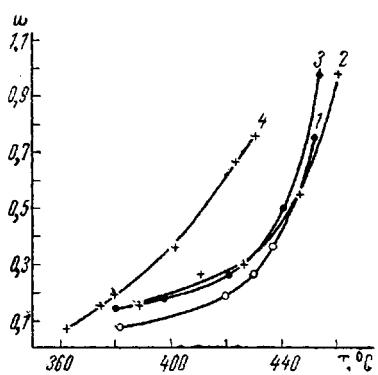


Рис. 2

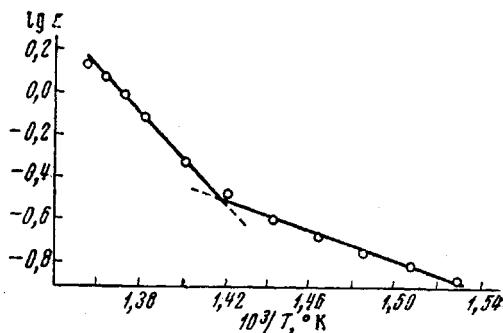


Рис. 3

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые газовыделения. Из рис. 2 видно, что если скорость разложения отнести к весу элементарного звена полимера, то исследованные ПА, ПИ и пиррон 1 обладают практически одинаковой термостойкостью. Кроме того, представленные в табл. 1 значения энергии активации  $E_a$  процессов термического разложения ПА, ПИ и пиррона 1, рассчитанные по уравнению Аренниуса (рис. 3), показывают, что деструктивные превращения в этих полимерах развиваются, очевидно, по аналогичным механизмам.

Несколько особое положение занимает пиррон 2, термостойкость кото-

Таблица 1

Значения температуры разложения  $T_p$  и  $E_a$  для полигетероариленов, содержащих  $\text{SO}_2$ -группу

Полимер	$T_p^*$ , °C	$E_a$ , ккал/моль		Полимер	$T_p^*$ , °C	$E_a$ , ккал/моль	
		I участок	II участок			I участок	II участок
ПА	443	17	49	Пиррон 1	441	15	48
ПИ	443	10	43	Пиррон 2	412	—	29

\*  $T_p$  — температура, при которой скорость деструкции составляет 0,5 моль газа/осново-моль полимера·час.

рого и значения  $E_a$  оказались несколько ниже соответствующих значений для остальных полимеров, содержащих  $\text{SO}_2$ -группу.

Для выяснения основных деталей механизма термического разложения этих полимеров был проведен качественный и количественный анализ летучих продуктов. В табл. 2 представлены результаты масс-спектрометрического анализа продуктов постадийного пиролиза ПА, ПИ и пирронов.

Таблица 2

Состав \* летучих продуктов постадийного пиролиза полимеров по результатам масс-спектрометрического анализа

Летучие продукты пиролиза	ПА		ПИ		Пиррон 1		Пиррон 2	
	I **	II **	I	II	I	II	I	II
	430°, 25 мин.	476°, 15 мин.	427°, 30 мин.	475°, 15 мин.	440°, 60 мин.	470°, 30 мин.	380°, 30 мин.	425°, 20 мин.
$\text{CO}_2$	28,6	13,2	59,3	21,6	13,2	7,6	17,2	10,7
CO	5,8	14,2	8,9	19,5	16,2	24,4	8,9	9,0
$\text{H}_2\text{O}$	9,3	2,1	3,7	1,1	3,5	1,0	4,8	0,5
Бензол	0,3	0,7	0,1	0,1	—	—	—	—
HCN	0,2	0,4	0,3	0,1	0,7	0,1	1,0	0,3
$\text{H}_2$	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5	0,3	—	0,1
$\text{SO}_2$	54,6	65,8	25,9	54,0	64,7	64,1	65,6	78,7
COS	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,5	0,6	0,5
$\text{CS}_2$	0,8	3,0	1,4	3,1	0,9	2,0	1,9	0,2

\* Содержание каждого компонента в смеси приведено в мол. %. \*\* I и II — стадии пиролиза.

Значительные количества  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образующиеся на первых стадиях деструкции всех четырех полимеров, и низкие значения  $E_a$  (10—17 ккал/моль) на первом участке свидетельствуют, как это было показано ранее [2, 3], о гидролитических процессах термического разложения, связанных с наличием концевых карбоксильных и аминогрупп в ПА и незациклизованных звеньев в ПИ и пиронах. Как видно из рис. 2 и табл. 2, именно на первых стадиях наблюдаются наибольшие различия в процессах термического разложения ПА, ПИ и пирронов, что может быть связано с различиями в концентрации функциональных групп в этих полимерах.

При более высоких температурах, как видно из полученных результатов, распад полимеров проходит по гомолитическому механизму и связан с нестабильностью связей C—S. Об этом свидетельствуют кинетические кривые рис. 2, примерно одинаковые значения  $E_a$  (43—49 ккал/моль) и  $T_p$  (441—443°), а также идентичный состав продуктов деструкции ПА, ПИ и пирона 1 на последних стадиях (табл. 2). Основным продуктом деструкции является  $\text{SO}_2$ , который легко образуется при распаде связей C—S.

Подтверждением этому является и анализ деструктированных образцов пиррона 1, проведенный методом ИК-спектроскопии (рис. 4). Последовательное уменьшение интенсивности полос поглощения  $1160$  и  $1310\text{ cm}^{-1}$ , принадлежащих  $\text{SO}_2$ -группе [5], с ростом температуры деструкции коррелирует с данными масс-спектрометрического анализа.

Меньшая термостойкость пиррона 2 по сравнению с другими полимерами объясняется увеличением гибкости полимерной цепи за счет введения двух  $\text{SO}_2$ -групп в элементарное звено. Однако и для этого полимера первичным актом распада является расщепление связи  $\text{C}-\text{S}$  с выделением  $\text{SO}_2$ .

Таким образом, все полученные результаты убедительно показывают, что термическая устойчивость полигетероариленов, содержащих в основной цепи  $\text{SO}_2$ -группу, определяется энергетической устойчивостью связи  $\text{C}-\text{S}$  и практически не зависит от химического строения других групп и циклов в полимерной цепи.

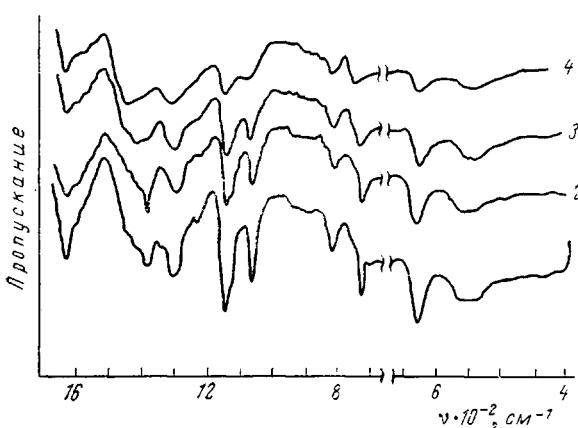


Рис. 4. ИК-спектры образцов пиррона 1: 1 — исходный, 2 — термолизованный при  $421$ , 3 —  $440$ , 4 —  $474^\circ$

Детальное определение конкретного механизма термического разложения исследованных полимеров представляет серьезные трудности. Однако на основании анализа полученных результатов можно сделать ряд выводов о процессах термического распада. Наряду с образованием больших количеств  $\text{SO}_2$ , при распаде полимеров наблюдается и образование других продуктов, которые своим происхождением могут быть обязаны только амидным связям, имидным или пирроновым циклам ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$ ). То обстоятельство, что термическая устойчивость этих звеньев лежит выше исследованных температур [2, 3, 6], позволяет высказать предположение, что образующиеся при распаде связи  $\text{C}-\text{S}$  активные вторичные продукты оказывают катализитическое воздействие на амидные связи, имидные и пирроновые звенья, разрушая их.

Если предположить, что жесткость полимерной цепи возрастает от ПА, ПИ к пиррону, то становится понятным уменьшение количества образующегося бензола в той же последовательности. Увеличение жесткости полимерной цепи приводит к тому, что при распаде связей  $\text{C}-\text{S}$  и выделении  $\text{SO}_2$  вероятным процессом становится рекомбинация фенильных радикалов с образованием в полимерной цепи бензидиновых фрагментов. Отсутствие бензола в продуктах пиролиза пиррона убедительно подтверждает это предположение.

### Выводы

1. Изучены основные закономерности термического разложения в вакууме политетрафталамида, полипиромеллитимида и полибензимидазопирролонов, содержащих в основной цепи  $\text{SO}_2$ -группу.

2. На основании результатов кинетических исследований, а также данных масс-спектрометрического анализа продуктов деструкции и ИК-спектров полимерных остатков сделан вывод об энергетической неустойчивости связи  $\text{C}-\text{S}$  в этих полимерах в интервале температур  $400—450^\circ$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
2. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
3. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., A12, 873, 1970.
4. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A12, 1834, 1970.
5. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
6. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137, 1968.

УДК 535.34 : 541.65 : 548.75 : 678.664

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИУРЕТАНЕ НА ОСНОВЕ ДИ-*n*-БУТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

*В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий*

В настоящей работе методом инфракрасной спектроскопии исследованы структурные превращения линейного полиуретана  $[-\text{OCO}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NHCOO}(\text{CH}_2)_4 \text{O}(\text{CH}_2)_4 -]_n$ , полученного на основе ди-*n*-бутиленгликоля и гексаметилендиизоцианата.

Исходные пленки для исследования кристаллизовали из раствора полимера в диметилформамиде при 100°. Предварительные опыты показали, что спектры пленок, полученных из растворов при разных температурах формования (в интервале 50—100°), идентичны. Спектры записывали на спектрометре UR-10 в области 500—3500  $\text{cm}^{-1}$ , скорости записи 50 и 150  $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$ , щелевая программа 4. Температурные исследования проведены в интервале температур 30—160°.

### Результаты и их обсуждение

Для исследования кристаллических эффектов в полимере методом инфракрасной спектроскопии необходимо найти в спектре «кристаллические» полосы, появление которых прямо или косвенно обусловлено кристаллическим состоянием образца [1, 2]. Для экспериментального выделения таких полос можно использовать сравнение спектра высококристаллического образца со спектром полностью аморфного. Полностью аморфный образец при комнатной температуре получить нельзя, так как линейные полиуретаны при комнатной температуре самопроизвольно кристаллизуются [3]. Спектральные исследования при низкой температуре не проводили. Однако мы могли сравнивать образцы с различной степенью кристалличности. При сравнении спектров образцов, полученных путем резкого охлаждения расплава до 77° К (после чего их нагревали до комнатной температуры и исследовали) со спектрами образцов, медленно охлажденных до комнатной температуры, было найдено, что полосы 735, 750, 1000 и 1345  $\text{cm}^{-1}$  чувствительны к кристалличности образца. Как видно из рис. 1, где сравнивается спектр кристаллического образца, обладающего двулучепреломляющей структурой, со спектром расплава, в последнем эти полосы полностью исчезают. Температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , определявшиеся нами по исчезновению этих полос в спектре с точностью до 2—3°, совпадают с положением пиков плавления на термограммах. Опираясь на эти данные, указанные полосы в дальнейшем будут называться «кристаллическими».