

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

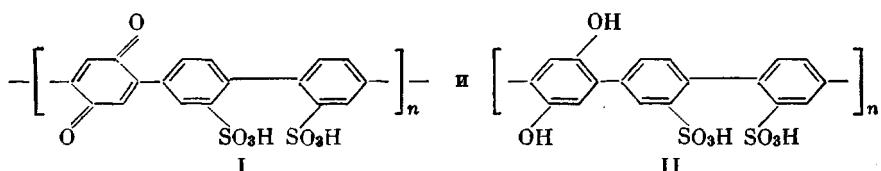
№ 12

УДК 541.64:536.4

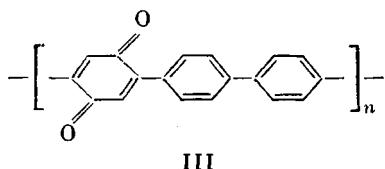
ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИСУЛЬФОФЕНИЛЕНХИНОНОВ*C. M. Межиковский, A. A. Матнинян, B. I. Лигонький,
A. A. Берлин*

В ряду полиариленхинонов (ПАХ) — полимеров с системой двойных сопряженных связей, проявляющих электронообменные свойства [1], — большой интерес представляют полисульфофениленхиноны (ПСФХ), так как они находят применение в качестве эффективных катализаторов реакций полизтерификации и ингибиторов полимеризации олигоэфиракрилатов [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований термической и термоокислительной деструкции ПСФХ в окисленной (I) и восстановленной (II) формах



Для сравнения приведены данные для ПАХ строения



Методика эксперимента

Способы синтеза и характеристика объектов описаны в [1]. Образцы полимеров перед испытанием сушили в вакууме 10^{-2} мм при 110 — 120° в течение 8—10 час. Испытания проводили на дериватографе фирмы «МОМ» на воздухе и в атмосфере инертного газа в условиях неизотермического режима нагревания. Скорость подъема температуры во всех опытах составляла $3 \pm 0,1$ град/мин; навеска образцов — 100 мг. В качестве инертного материала для ДТА применена окись алюминия (100 мг), прокаленная до 1200° . При осуществлении термодеструкции ПАХ в инертной атмосфере для удаления следов воздуха из реакционного объема над образцом до начала нагревания в течение 1 часа пропускали аргон, предварительно очищенный от влаги и кислорода. Для специальных опытов образцы вакуумировали в кварцевых ампулах 3,5 часа при 320° .

ИК-спектры образцов после термовоздействий снимали при комнатной температуре на спектрометре UR-10.

Кинетические параметры деструкции рассчитывали методом, основанным на определении скорости весовых потерь в точке перегиба термогравиметрической кри-

вой [3]. Использование дериватографии делает этот метод расчета особенно удобным, поскольку автоматическое дифференцирование (ДТГ) дает возможность с большой точностью определить температуру (T_{\max}), в которой скорость имеет максимальное значение.

Кроме того, сопоставление кривых ДТГ и ДТА, полученных в одном опыте, позволяет в ряде случаев удовлетворительно разделить и идентифицировать отдельные стадии процесса деструкции и, где это оказалось возможным, рассчитать не эффективные кинетические параметры процесса в целом, а параметры, относящиеся к его отдельным этапам. В связи с этим для расчета за 100% принимали вес образца W , который участвовал (или мог бы участвовать) в превращении на данной стадии деструкции в данном температурном интервале. В тех случаях, когда в выбранном режиме нагревания пики на кривой ДТГ полностью не разделялись, остаточный вес W_f определяли последовательной экстраполяцией кривой ТГ с учетом скоростных характеристик процесса.

Результаты и их обсуждение

Из данных, приведенных на рис. 1—3, можно сделать следующие заключения.

1. ПСФХ I и II имеют практически одинаковый характер разложения при нагревании на воздухе (до 325°) и в аргоне.

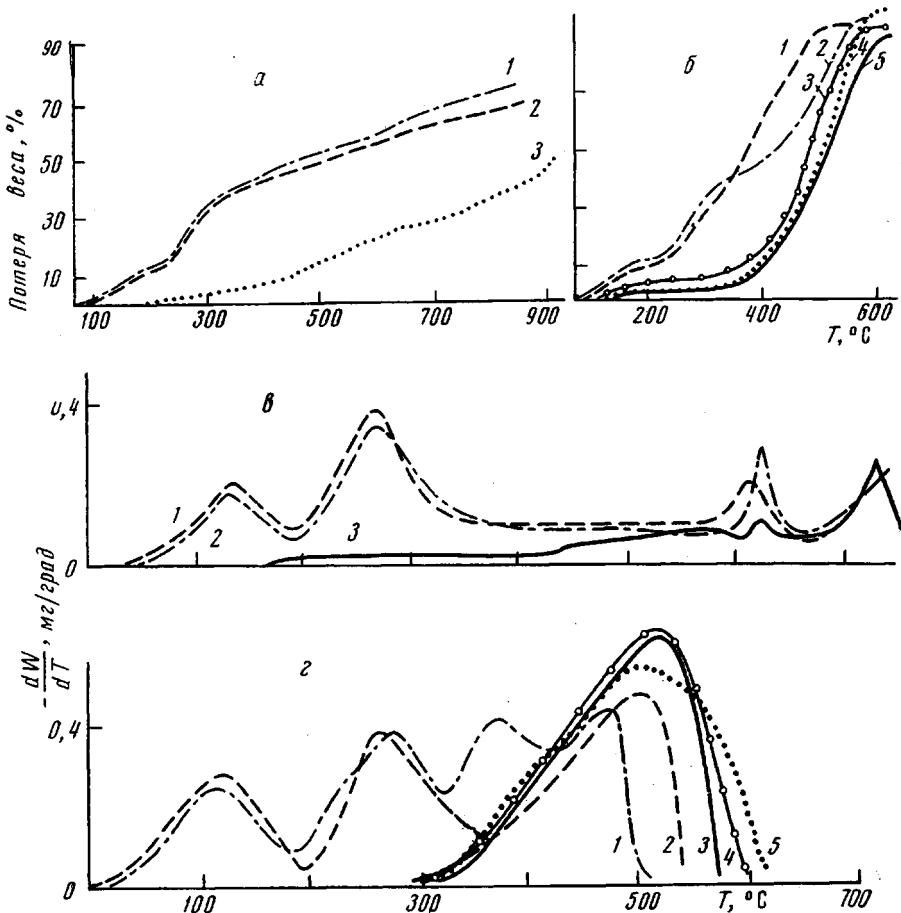


Рис. 1. Интегральные (a, б) и дифференциальные (в, г) термогравиметрические кривые деструкции в аргоне (a, в) и на воздухе (б, г) исходных I (1), II (2) и III (3) и после термообработки в вакууме III (4) и II (5)

2. В интервале температур 60—190° I и II теряют 8—25 вес.% в зависимости от предыстории образца (рис. 3). Этот этап характеризуется эндо-термическим пиком кривой ДТА (рис. 2). Предварительная термообработка (здесь и далее 320°, 3,5 часа в вакууме) исключает весовые потери в рассматриваемом интервале температур.

3. В области от 190—200 до 325—350° ПСФХ I и II теряют ~30—35 вес. %. Так же, как и в предыдущем температурном интервале, скорость весовых потерь практически очень мало зависит от среды (воздух или аргон), в которой происходит нагревание, а предварительная термообработка снимает «скачок» весовых потерь при последующих дериватографических испытаниях (рис. 1).

4. У ПСФХ I третий этап разложения на воздухе начинается раньше, чем у II, и протекает сложнее. В области 325—510° термоокислительная деструкция I характеризуется двумя трудноразрешимыми пиками на кривой ДТА и ДТГ.

5. ПАХ III практически не теряет в весе до 130—150°. В области от 150 до 300—350° вне зависимости от среды, в которой нагревали полимер, происходит потеря 5—6 вес. % (рис. 1). Этот процесс сопровождается значительным эндотермическим эффектом (180°), который постепенно переходит в экзотермический (рис. 2). У образца ПАХ III, подвергнутого

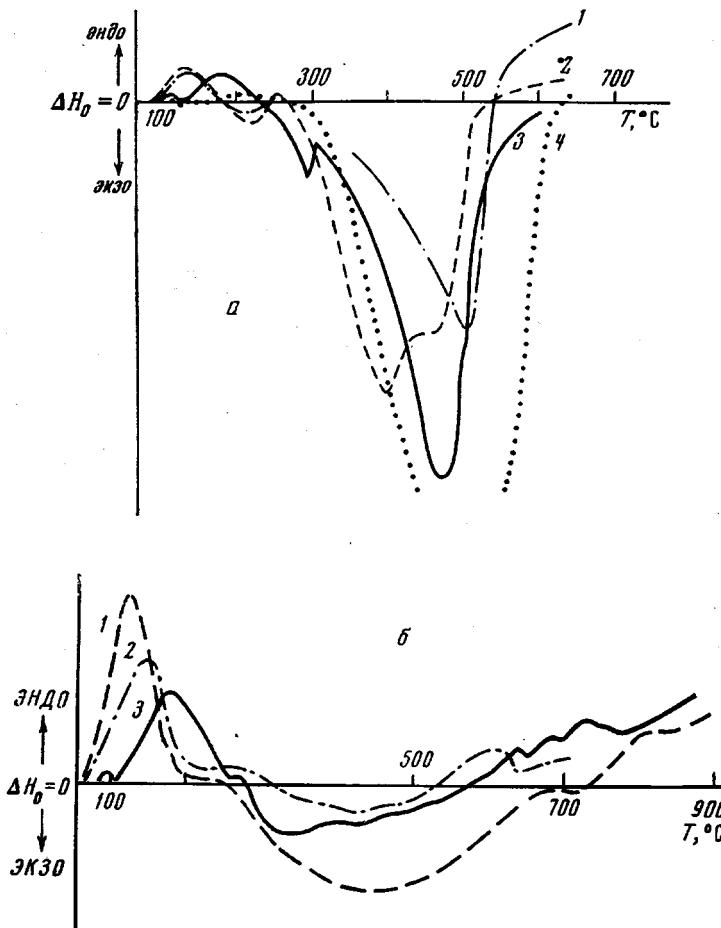


Рис. 2. Термограммы исходных II (1), I (2), III (3) и III после термообработки в вакууме (4), полученные на воздухе (а) и в аргоне (б)

предварительной термообработке, нет экзотермического пика с максимумом при 290°, свойственного исходному полимеру.

6. Термическая деструкция всех изученных полимеров характеризуется сложностью кривых ДТА, на которых проявляются как эндо-, так и экзотермические процессы.

7. При высоких температурах термическая деструкция в аргоне проходит со значительно более низкими скоростями, чем термоокислительная. Последняя практически оканчивается к ~ 500 , 550 и 570° для полимеров I, II и III соответственно; остаток составляет 2—5%.

Анализ приведенных выше данных дериватографических испытаний позволяет сделать некоторые заключения. Прежде всего отметим, что весовые потери при нагревании исследованных полимеров осуществляются

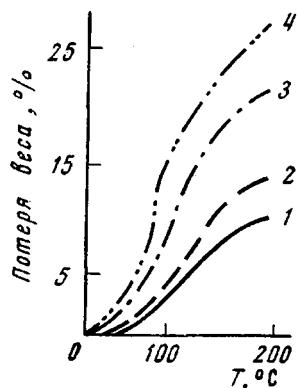


Рис. 3. Начальные участки термогравиметрических кривых II:

1 — сразу после вакуумирования, время контакта с воздухом ~ 20 мин.;
2 — выдержан в экскаторе 1 сутки, время контакта с воздухом ~ 20 мин.;
3 — то же что и 1, но после прогревания до 200° и последующего контакта с воздухом 2 суток; 4 — после контакта с воздухом 6 недель

в несколько стадий. Для полимеров, содержащих группу HSO_4 , первая стадия (60 — 190°) связана с десорбией влаги. Характерно, что полимеры I и II чрезвычайно гигроскопичны. Даже предварительное вакуумирование при 110 — 120° в течение 8—10 час., которому подвергали все без исключения испытуемые образцы, если и дает возможность освободиться от легколетучих примесей и сорбированной влаги, то соприкоснение с воздухом в процессе подготовки опыта вновь приводит к поглощению воды, которая и удаляется с эндотермическим эффектом, регистрируемым дериватограммами. Специальными опытами, результаты которых представлены на рис. 3, показано, что количество влаги, поглощаемое сульфодержащим ПАХ, например II, может достигать 20—22% за 2 суток и 25—27% за 6 недель контакта с воздухом. О неизменности собственно структуры полимера при нагревании до 200° свидетельствуют элементный анализ остатков и их ИК-спектры (табл. 1 и рис. 4).

Удаление влаги из полимера, как это видно из табл. 2, протекает как реакция первого порядка с энергией активации $E = 10$ — 11 ккал/моль. Относительно высокое для такого типа процессов значение E [4] указывает, что в данном случае имеет место не только и не столько физическая адсорбция молекул воды ПСФХ, сколько более прочное взаимодействие, возможно хемосорбция. Причем активными центрами хемосорбции являются группы HSO_3 . Аргументами, подтверждающими последнее утверждение, кроме общеизвестных фактов о реакционноспособности сульфогрупп по отношению к воде, в данном конкретном случае могут служить следующие экспериментальные факты: 1) уменьшение содержания групп HSO_3 в полимере приводит к уменьшению количества поглощенной влаги (рис. 4); 2) удаление сульфогрупп из ПСФХ, например из II, исключает скачок весовых потерь в области 60 — 190° (рис. 1); 3) полимер III, отличающийся от I только отсутствием групп HSO_3 , в рассматриваемом интервале температур не дает весовых потерь* (рис. 1). Ранее сообщалось [5],

* В незначительной степени процесс адсорбции воды как полимером III, так и термообработанным полимером II, вероятно, имеет место, однако количество поглощенной влаги очень мало и при выбранной чувствительности прибора не регистрируется методом ТГА. Но небольшой эндотермический эффект на кривой ДТА (рис. 2) и полоса малой интенсивности в ИК-спектре в области 3300 — 3500 см^{-1} (рис. 4) указывают на присутствие воды.

что ПСФХ устойчивы до 200°. В условиях выбранного режима нагревания в данной работе при 200—210° начинается вторая стадия разложения — процесс десульфирования ПСФХ. В среде инертного газа он оканчивается при ~400°; на воздухе же десульфирование осложнено окислением полимера, начинаящимся при ~320—350° (рис. 1, б).

То, что сигмоида на термогравиметрической кривой в интервале 200—350° связана с отщеплением групп HSO_3 , подтверждает: а) значительное

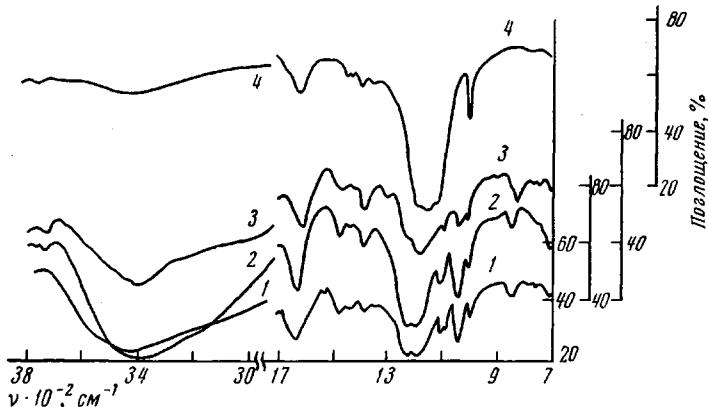


Рис. 4. ИК-спектры II:
1 — исходный, 2, 3 — после прогревания на воздухе до 200 и 325° со-
ответственно, 4 — после термообработки в вакууме

понижение относительного содержания серы в остатках ПСФХ после перерыва нагревания до 325 и 390° (табл. 1); б) уменьшение интенсивности полос в области 1100—1200 cm^{-1} , относящихся к колебаниям сульфогруппы, в ИК-спектре полимерного остатка после нагревания (рис. 4); в) значительное уменьшение интенсивности полос поглощения связанной воды (валентные колебания в области 3300—3500 cm^{-1} , деформационные — 1620—1630 cm^{-1}) в ИК-спектре образца, прогретого до 325° (рис. 4).

Таблица 1

Элементный состав II

Полимер	Найдено, %		
	C	H	S
Исходный	50,1	3,8	17,2
После прогревания * на воз- духе до 200°	50,1	3,1	17,1
325°	63,2	3,2	6,2
390°	68,4	3,2	3,5
После термообработки **	69,6	3,2	2,3
Вычислено для II	49,3	2,6	17,5

* Нагревание проводили со скоростью 3 град/мин и прерывали при указанной температуре.

** Полимер предварительно нагревали 3,5 часа в вакууме.

Кинетические параметры, приведенные в табл. 2, показывают, что у II процесс десульфирования идет по первому порядку с $E = 16—17 \text{ ккал/моль}$. Для полимера I при термоокислительной деструкции в диапазоне температур, соответствующем процессу отщепления групп HSO_3 , получен дробный порядок реакции и более высокие значения эффективной энергии активации, причем разные для параллельных опытов. Это мы связываем

с тем, что реакции десульфирования I осложняются реакциями окисления самого полимера, которые для I начинаются раньше, чем для других исследованных полиариленхинонов. Наложение этих двух процессов и определяет полученный результат.

Отметим два момента, характерных для деструкции I. Во-первых, в атмосфере аргона, когда окислительные процессы исключены, десульфирование в области 200—400° имеет порядок реакции, близкий к первому, а $E = 17,7$ ккал/моль, т. е. они практически совпадают с кинетическими параметрами термоокислительной деструкции II на этой стадии. Во-вторых, сама стадия окисления I, как это видно из рис. 1, б, при высоких

Таблица 2
Кинетические параметры термической и термоокислительной деструкции ПАХ

Полимер	Условия деструкции	Интервал температур, °C	Порядок реакции, n	E_1 , ккал/моль
III III (после термо- обработки)	Воздух	330—575	0,5	15,5
	»	330—600	0,5	15,0
III	Аргон	350—650	1,0	25,0
III	»	700—840	2,8	50,0
I	Воздух	60—200	1,0	9,5—10,5 *
I	»	200—300	1,6	30—40 *
I	»	300—400	1,8	35—55 *
I	»	440—520	0,5	25—32 *
I	Аргон	50—190	1,0	10,5
I	»	200—320	1,1	17,5
I	»	350—630	1,1	27,5
II	Воздух	60—200	1,0	10—12,5 **
II	»	200—330	1,0	15,5—17 **
II	»	330—550	1,0	18—20 **
II (после термо- обработки)	»	330—640	0,5	17,5
	Аргон	60—200	1,0	12,0
II	»	200—350	1,0	17,0

* Крайние значения пяти параллельных опытов. ** Крайние значения семи параллельных опытов.

температурах протекает сложнее, чем для других исследованных полимеров.

Таким образом, можно предположить, что собственно процесс десульфирования для I и II протекает практически идентично, а полученные при определении кинетических параметров различия связаны с экспериментальными и расчетными ошибками, неизбежными при попытке разделения отдельных стадий процесса.

Протекающие процессы сопровождаются реакциями структурирования, которые преобразуют структуру полимера от линейной к разветвленной и сетчатой. Структурирование связано не только с актами насыщения валентности по месту отрыва группы HSO_3 , но и независимо протекает при повышенных температурах. Экспериментальная информация, позволившая сделать такие заключения, сводится к следующему.

Кривые ДТА полимеров I и II в области 250—300° меняют тенденцию, и из эндотермической переходят в экзотермическую область. Это можно объяснить противоположностью характера протекающих тепловых реакций. Кривая ДТА фиксирует суммарное значение изменения теплоты, и преимущественный вклад экзо- или эндогорячий определяет знак процесса в целом. Естественно, что экзотермические реакции структурирования с большей долей вероятности протекают при повышенных температурах, что отражается на термограммах.

Потеря растворимости полимером III после нагревания в вакууме (320° , 3,5 часа) свидетельствует о структурировании. Кроме того, указанная термообработка приводит к исчезновению характерного для исходного полимера экзотермического пика с максимумом при 290° , который связан с актами структурирования. Подчеркнем, что III группы HSO_3 не имеет.

Дополнительным подтверждением, позволяющим судить о протекании реакций структурирования, могут также служить результаты термомеханических испытаний ПАХ [5].

Стадия окисления изученных полимеров протекает со значительными скоростями при 330 — 570° . Процессы окисления ПАХ сложны, на что, в первую очередь, указывает дробность порядка реакции (табл. 1). Эффективная энергия активации имеет сравнительно низкое значение. Кинетические параметры деструкции практически не зависят от предварительной термообработки в вакууме, хотя последняя приводит к увеличению экзотермического эффекта окисления и, кроме того, к расширению интервала температур, в котором завершается процесс, до 600 — 625° . Как уже отмечено, термоокислительная деструкция I протекает сложнее, чем для других изученных в работе полимеров; она смешена в низкотемпературную область и имеет два явно выраженных этапа. Эффективные кинетические параметры разложения I приведены в табл. 1.

Следует заметить, что наряду с реакциями окислительной деструкции для всех полимеров заметен вклад чисто термических процессов, приводящих к карбонизации. Остаток после испытания до 600° для разных полимеров составляет 2—8 %.

При температурах, превышающих 400° , термическая деструкция в атмосфере аргона у всех исследованных полимеров протекает практически одинаково. Основные различия, которые обсуждены выше, выявлены при нагревании при более низких температурах.

III имеет, по крайней мере, четыре стадии деструкции. Весовые потери до 300 — 350° (5—6 %), по-видимому, связаны с удалением низкомолекулярных летучих фрагментов. В области от 350 до 600 — 650° , где полимер теряет 20—21 вес. %, реакция идет по первому порядку с $E = 25$ — $26 \text{ ккал}/\text{моль}$. От 700 до 850° ПАХ III теряет еще 7 вес. %. Эффективная энергия активации на этой стадии возрастает до 49 — $50 \text{ ккал}/\text{моль}$; порядок реакции — дробный. На следующей стадии скорость весовых потерь продолжает расти.

Процессы термической деструкции также сопровождаются структурированием. Кроме факторов, отмеченных ранее, о протекании актов, приводящих к структурированию, свидетельствуют данные ДТА — экзотермические плато в области 300 — 550° при нагревании полимеров в аргоне (рис. 2, б).

Отметим также, что при термодеструкции в аргоне практически исчезают различия в разложении ПСФХ I и II, которые столь явно проявляются при нагревании в атмосфере кислорода. Это наводит на мысль о том, что при термоокислительной деструкции различие в стабильности I и II связано не с собственно устойчивостью хинонного и гидрохинонного ядер, а с их влиянием на термоокисление продуктов после отщепления группы HSO_3 и процессы структурирования.

Выводы

1. Методом дериватографии изучена термическая и термоокислительная деструкция полисульфофениленхинонов.

2. Установлено, что процесс разрушения исследованных полимеров протекает постадийно; рассчитаны кинетические параметры отдельных стадий деструкции полиариленхинонов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Матнишян, А. А. Белкин, Х. Л. Брикенштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 1009, 1971.
 2. А. А. Белкин, А. А. Матнишян, Х. Л. Брикенштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. 299518, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 17.
 3. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
 4. Химия твердого состояния, под ред. Гарнера, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 491.
 5. Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., 8, 540, 1966.
-

THERMAL AND THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLY(SULFOPHENYLENE QUINONES)

S. M. Mezhikovskii, A. A. Matnishyan, B. I. Liogon'kii, A. A. Berlin

Summary

The thermal and thermal-oxidative degradation of poly(phenylene quinone), poly(sulfophenylene quinone) and poly(sulfophenylene hydroquinone) have been studied by derivatography and IR-spectroscopy. The degradation of these polymers has been found to occur stepwise both in oxidative and inert atmospheres. The kinetic parameters of separate degradation stages have been calculated.
