

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:536.4

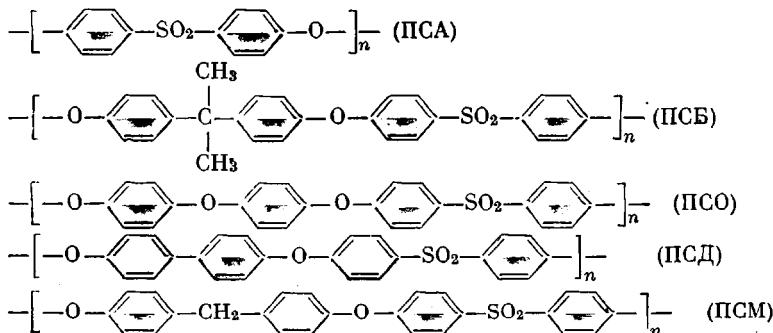
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников

Исследована термическая деструкция и спшивание ряда ароматических полисульфонов в вакууме. На основании полученных результатов предложен механизм термической деструкции ароматических полисульфонов, существенную роль в котором играют цепные свободно-радикальные реакции.

Ароматические полисульфоны, синтезированные в последние годы, представляют собой термостойкие, термопластичные материалы, имеющие ряд ценных свойств [1, 2]. Исследование термической деструкции полимеров этого класса проведено только на полисульфоне из бисфенола А и 4,4'-дихлордифенилсульфона. Показано [3-6], что распад полимера с заметной скоростью происходит в результате разрыва связей C—S, как наиболее слабых связей полимерной цепи при температурах, превышающих 400°, и SO₂ является главным газообразным продуктом деструкции. Последующее разложение образующихся при этом фрагментов цепи приводит к образованию других газообразных и жидких продуктов, среди которых основную долю составляют соединения фенольного типа. В ходе пиролиза полисульфон подвергается спшиванию. Сопоставление данных о скоростях процессов, идущих при пиролизе полисульфона при 380° [5], показывает, что скорость реакции спшивания значительно превышает скорость разрыва цепей. Однако вопрос о механизме спшивания до сих пор остается открытым.

С целью выяснения механизма процессов, протекающих в ароматических полисульфонах при высоких температурах, нами изучен ряд полимеров различного строения.



Экспериментальная часть

Исследованные полимеры синтезировали по известным методикам: автоконденсацией 4-сульфохлорида дифенилоксида в расплаве [7] (полисульфон PCA, $\eta_{1g}=0,4-0,65$); поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с бисфенолятами щелочных металлов [8]: бисфенола А (полисульфон PCSB, $\eta_{1g}=0,56$, $M_n=15\,500$), 4,4'-диоксидифе-

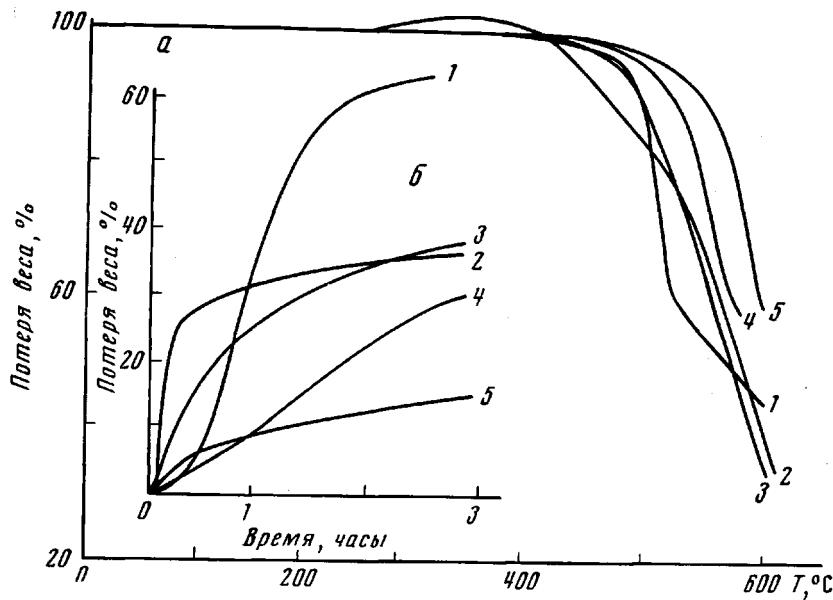


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе (а) и термической деструкции в вакууме при 470° (б) для ПСБ (1); ПСМ (2); ПСД (3); ПСА (4) и ПСО (5)

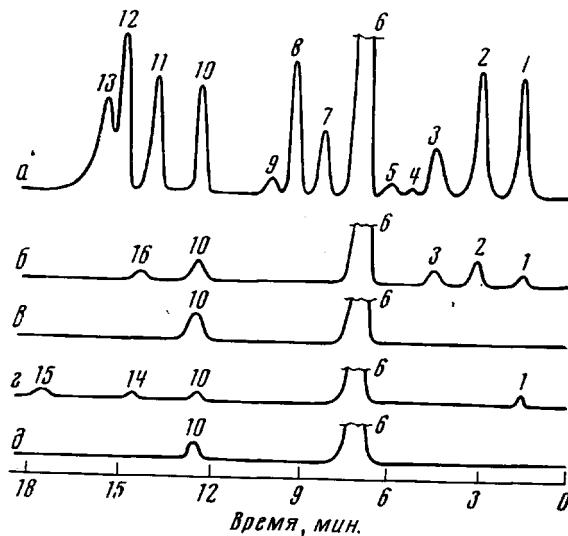


Рис. 2. Хроматограммы жидких продуктов деструкции ПСБ (а); ПСМ (б); ПСА (с); ПСО (д) при 470° в течение 2 час.:

1 — бензол, 2 — толуол, 3 — *n*-ксилол, 4 — изопропилбензол, 6 — фенол, 10 — ди-
фенилоксид, 12 — дифенилсульфид, 15 — *n*-оксидафенил или *n*-оксидафенилок-
сид. Пики 5, 7—9, 11, 13, 14, 16 не идентифицированы

нилоксида (полисульфон ПСО, $\eta_{lg}=0,3$, $M_n=5280$), 4,4'-диоксидафенила (полисуль-
фон ПСД, $\eta_{lg}=0,48$, $M_n=12\ 200$), 4,4'-диоксидафенилметана (полисульфон ПСМ, $\eta_{lg}=$
 $=0,36$, $M_n=11\ 500$).

Термическую деструкцию полисульфонов проводили в вакууме при постоянных
температурах на весах непрерывного взвешивания или на воздухе на дериватографе
системы Paulik, Paulik, Erdey при скорости нагрева 6 град/мин. Газообразные про-
дукты деструкции анализировали на масс-спектрометре МИ-135. Жидкие продукты —
на газожидкостном хроматографе ЛХМ-7А при программированном подъеме темпе-
ратуры от 50 до 300°. Для разделения продуктов использовали колонку длиной 1 м
с насадкой из силиконового каучука на хромосорбе при скорости газа носителя — ге-
лия 60 мл/мин. О сшивании полимеров судили по количеству образующегося геля.
Твердые остатки после термодеструкции полимеров исследовали ИК-спектроскопи-
чески на приборе UR-10.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, *a*, все полимеры независимо от их строения начинают распадаться с заметной скоростью при температурах выше 400°. Полимер, содержащий группы CH_2 в цепи, подвергается окислению, приводящему к увеличению веса образца при 250—400°. Энергия активации термоокислительного распада E_t , вычисленная из этих кривых, составляет 20—30 ккал/моль (табл. 1).

Из кинетических кривых потери в весе образцов полисульфонов, прогретых в вакууме при 470° (рис. 1, *b*), рассчитана энергия активации термораспада E_b , равная 50—70 ккал/моль (табл. 1). Приведенные на рис. 1, *b* данные показывают, что все рассматриваемые полимеры по их термической устойчивости располагаются в ряд: ПСО>ПСА>ПСД>ПСБ>ПСМ.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов деструкции ароматических полисульфонов при 470° в течение 2 час. в вакууме

Полимер	Общее количество газа, ммоль/г	Состав газа, %						E_t ккал/моль	E_b
		H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2S	SO_2		
ПСА	0,40	2,4	0,43	2,71	2,01	0,15	92,3	27	51
ПСБ	0,72	25,6	8,35	11,25	1,81	1,29	51,7	33	67
ПСО	0,18	1,0	0,30	4,44	0,22	0,14	93,8	25	52
ПСД	0,60	5,9	1,48	4,15	2,33	0,22	85,5	13	51
ПСМ	0,82	28,4	1,14	12,40	2,40	0,23	53,7	—	55

Среди жидких и твердых продуктов деструкции основное количество приходится на фенол, кроме того, присутствуют заметные количества бензола, дифенилоксида и других более тяжелых продуктов (рис. 2) *. О высокой скорости разрыва связей C—O в ходе деструкции свидетельствует также образование феноксильных радикалов, обнаруженных нами при пиролизе полимера ПСО методом ЭПР (идентификацию радикалов проводили методом спин-решеточной релаксации).

В ходе пиролиза все исследованные полисульфоны подвергаются интенсивному сшиванию. ИК-спектры твердых остатков термодеструкции полимеров, не содержащих алкиленовых мостиков в цепи, аналогичны ИК-спектрам исходных полимеров (рис. 3, спектры *a*, *b*). В спектрах сохраняются полосы поглощения при 1300 и 1150 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям группы SO_2 , и полоса при 1250 см^{-1} , соответствующая дифенилоксидной группе. В ИК-спектрах твердых остатков после деструкции полимеров с алкиленовыми мостиками в цепи отсутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний группы SO_2 .

Высокие скорости распада полимеров, наблюдающиеся на опыте, не соответствуют тем значениям скоростей, которые можно было бы ожидать, исходя из механизма мономолекулярного разрыва связей полимерных цепей. Образование больших количеств SO_2 и фенола при термической деструкции всех исследованных полисульфонов указывает на высокую скорость разрыва не только связей C—S, но и C—O-связей. Кроме того, при пиролизе полисульфонов в значительной степени представлена реакция структурирования. Все это дает основание предположить, что в процессе термической деструкции ароматических полисульфонов существенную роль

* Отдельные пики хроматограммы *a* записаны при различном усиении самописца, поэтому по величине пиков нельзя судить об относительном содержании того или иного продукта.

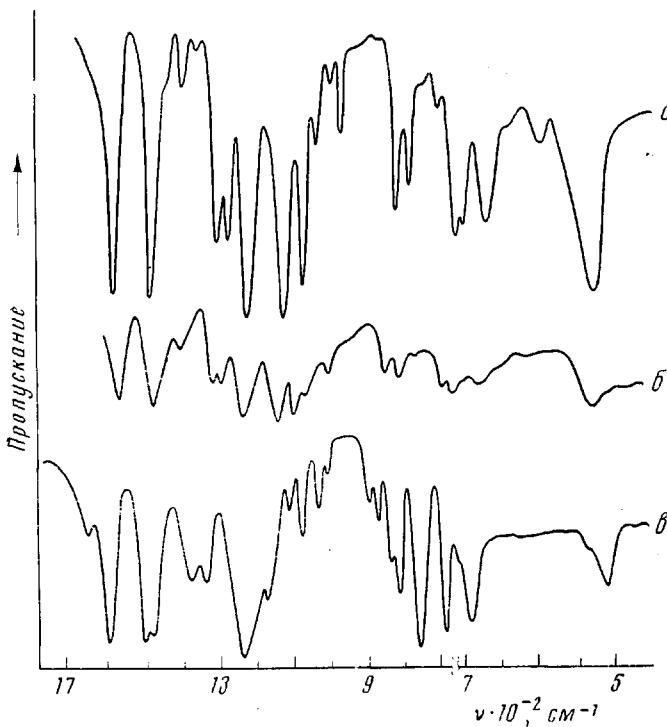


Рис. 3. ИК-спектры исходного ПСА (а), его твердого остатка после деструкции при 470° (б) и жидких продуктов деструкции ПСБ при 470° (в)

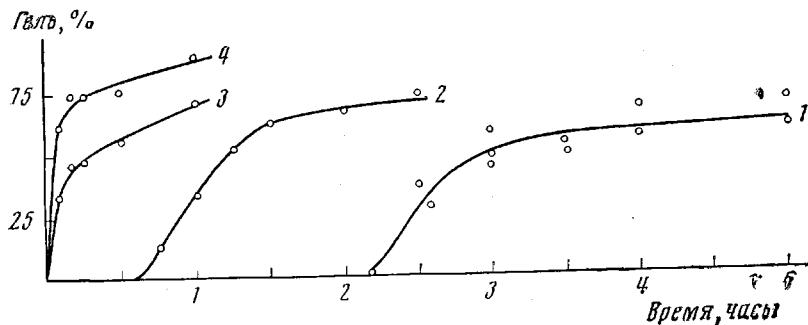
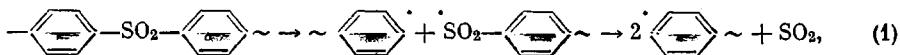


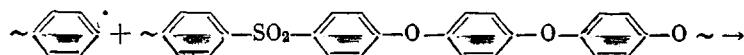
Рис. 4. Зависимость содержания геля от продолжительности нагревания при 400° для ПСБ (1), ПСО (2), ПСД (3) и ПСА (4) (ПСМ сшивается за 10 мин. на 100%)

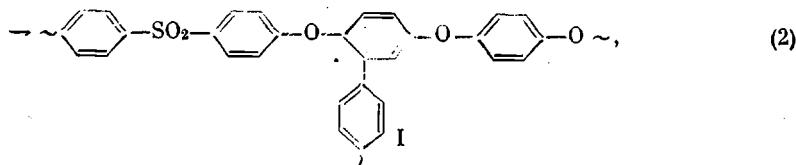
играют цепные радикальные процессы, приводящие к распаду полимеров по механизму, отличному от механизма, рассмотренного ранее [3, 4].

Известно [9], что константа скорости присоединения фенильных радикалов к бензолу велика, поэтому можно ожидать, что фенильные радикалы, образующиеся в результате распада связей C—S

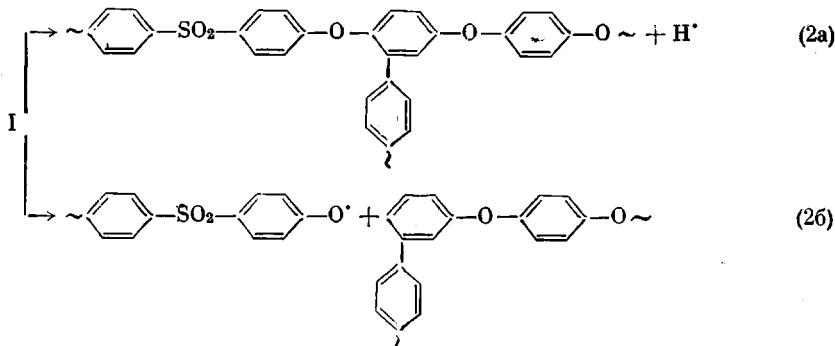


будут присоединяться с большой скоростью к бензольным кольцам полимерных цепей с образованием радикалов циклогексадиенильного типа I

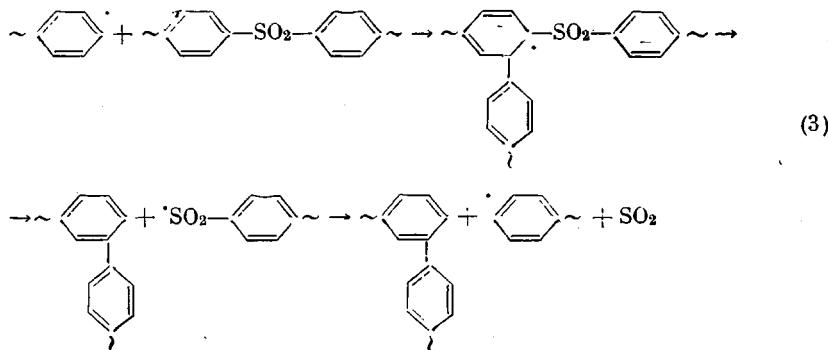




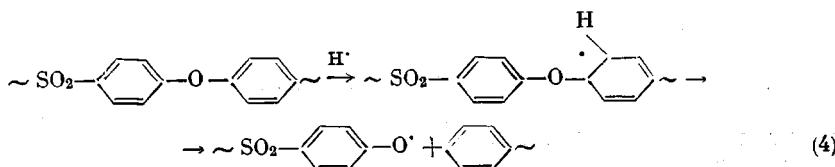
распад которых может идти по двум направлениям



Реакция (2a) приводит к спиыванию полимерных цепей, реакция (2b) — к изменению МВР полимера. Если разрыв происходит не далеко от конца цепи, низкомолекулярный радикал после стабилизации будет удаляться из деструктируемого образца в виде осколка полимерной цепи. Присоединение радикала к циклу, связанному с сульфоновым мостиком, приведет к цепному распаду сульфоновых групп и регенерации фенильного радикала



Атомарный водород, образующийся в результате реакции (2a), будет участвовать в реакции продолжения цепи (константа скорости присоединения водорода к бензолу также весьма высока [9]). Реакция с атомарным водородом во всех случаях будет приводить к разрыву полимерной цепи



Радикалы циклогексадиенильного типа обнаружены недавно в γ -облученном при 77° ПСБ [10].

Согласно предложенной схеме, скорость деструкции ароматических полисульфонов, содержащих только кислородные и сульфоновые мостики, определяемая по уменьшению веса образца, должна определяться скоростью отщепления SO_2 по цепному механизму (реакция (3)) и скоростью отщепления низкомолекулярных осколков от конца цепи (реакции (2б) и (4)). Поскольку одним из основных факторов, определяющих скорость деструкции полимеров по закону случаяя, является молекулярный вес полимера (число концов цепей) и основной реакцией, приводящей к снижению молекулярного веса, является реакция (4), можно ожидать определенной корреляции между скоростью деструкции и скоростью образования водорода. Кроме того, вероятность отщепления атомарного водорода от циклогексадиенильного радикала должна возрастать при увеличении жесткости цепи, затрудняющей разрыв связей C—S и C—O в полимерной молекуле, и, следовательно, по термической стабильности исследованные полимеры этого типа должны располагаться в ряде: ПСО > ПСА > ПСД, что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными (табл. 2).

Таблица 2
Деструкция полисульфонов в вакууме
при 470°

Полимер	Содержание водорода в продуктах деструкции $\times 10^3$, ммоль/г	Скорость деструкции, %/час
ПСО	1,8	3,5
ПСА	9,5	8,3
ПСД	35,2	40,0

Неожиданно высокая стабильность ПСО, по-видимому, объясняется также и тем, что при разрыве связей C—O, содержание которых в макромолекуле этого полимера очень велико, будут образовываться малоактивные феноксильные радикалы, ингибирующие процесс деструкции. Аналогичная зависимость должна наблюдаться и для структурирования рассмотренных выше полимеров, поскольку реакцией, ответственной за спшивание полимерных цепей, является реакция (2а), в результате которой образуется атомарный водород. При этом, однако, необходимо учитывать, что интенсивное протекание деструктивных процессов, снижающих молекулярный вес полимера, может существенно затормозить процесс гелеобразования, с чем, по-видимому, и связана меньшая скорость спшивания ПСД по сравнению со скоростью спшивания ПСА (рис. 4). Следует также отметить наличие длительного индукционного периода для процесса гелеобразования ПСО, связанного, по-видимому, как и пониженная скорость деструкции ПСО, с ингибирующим действием феноксильных радикалов.

Введение в молекулу полисульфона алкиленовых мостиков $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ и $-\text{CH}_2-$ приводит к резкому возрастанию выхода водорода и скорости деструкции полимера. Однако в отношении спшивания эти полимеры ведут себя совершенно различно. Если полимер ПСМ спшивается уже в самом начале прогрева, то спшиванию полимера ПСБ предшествует весьма длительный индукционный период (рис. 4). Это, по-видимому, объясняется тем, что распад радикала, образующегося при отрыве от изопропилиденовой группы ПСБ атома водорода полимерным радикалом, приводит к разрыву полимерной молекулы и образованию высокореакционноспособного фенильного радикала, продолжающего цепную реакцию, или отщеплению метильного радикала, также продолжающего цепной процесс. В случае же ПСМ отрыв атома водорода от метиленового мостика приводит к образованию стабильного дифенилметильного радикала, способного только вступать в реакцию рекомбинации с другим радикалом, что в конце концов и приводит к образованию геля.

Рассмотренный механизм термической деструкции ароматических полисульфонов был подтвержден также исследованиями, проведенными на модельной системе дифенилсульфон — дифенилоксид [11].

Весьма интересным является образование H_2S (табл. 1), элементарной серы [3] и дифенилсульфида (рис. 2) при деструкции полисульфонов, сви-

действующее о протекании реакций восстановления сульфонового мостика атомарным водородом. На присутствие дифенилсульфида указывает также наличие полосы поглощения 510 см^{-1} в ИК-спектре жидких продуктов деструкции ПСБ (рис. 3, в). Кроме того, дифенилсульфид был обнаружен в продуктах высокотемпературной реакции дифенилсульфона с дифенилоксидом [11]. Протекание реакций такого типа в полимерах, содержащих способные к восстановлению кислородсодержащие группировки, будет приводить к образованию воды, что может представлять весьма большой интерес для понимания механизма деструкции циклоцепных полимеров, чувствительных к гидролитической атаке.

Авторы выражают благодарность В. И. Муромцеву за помощь в идентификации феноксильных радикалов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Mornéau, Mod. Plast., 47, 150, 1970.
2. R. P. Bringer, G. A. Mornéau, Appl. Polymer Symp., 1969, N 11, 189.
3. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson, R. A. Clendinning, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2399, 1967.
4. H. M. Tarnowiecki, Mitt. Chem. Forschungsinstitut Wirt. Österreich., 24, 296, 1970.
5. A. Davis, Makromolek. Chem., 128, 242, 1969.
6. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, О. А. Мочалова, И. А. Юркова, М. С. Акутин, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A13, 8, 1971.
7. M. E. A. Gudby, R. G. Flasey, B. E. Jennings, M. E. B. Jones, J. B. Rose, Polymer, 6, 589, 1965.
8. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2375, 1967.
9. Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, «Химия», 1970, стр. 190.
10. Arthur R. Lyons, Martin, C. R. Symons, J. K. Vandell, Makromolek. Chem., 157, 103, 1972.
11. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 207, 1121, 1972.