

Найдено, %: С 67,28; 67,15; Н 3,05; 3,04. $C_{33}H_{48}O_{12}$. Вычислено, %: С 67,28; Н 2,86. Синтез диангидрида тетра-*n*-фениленоксид-бис-тримеллитата проводили аналогично синтезу диангидрида три-(*n*-фениленоксид)-бис-тримеллитата.

α,ω -Диметокси-тетра-(*n*-фениленоксид), перекристаллизованный из уксусной кислоты, имел т. пл. 162—165° (лит. т. пл. 168° [3]), выход 41,5%.

α,ω -Диокси-тетра-(*n*-фениленоксид) имел т. пл. 198,5—200° (лит. т. пл. 206—207° [3]), выход 92%.

Диацетат α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида), перекристаллизованный из уксусной кислоты, имел т. пл. 149—151°; выход 96%.

Диангидрид тетра-*n*-фениленоксид-бис-тримеллитата, перекристаллизованный из уксусного ангидрида, имел т. пл. 207—208°; выход 28%.

Найдено, %: С 68,54; 68,82; Н 3,20; 3,32. $C_{42}H_{22}O_{13}$. Вычислено, %: С 68,66; Н 3,00.

Полиамидокислоты, полученные в растворе в ДМАА при 10°, имели следующие характеристические вязкости: I — 1,4, II — 0,45, III — 1,7 и IV — 0,3 дж/г.

Циклизацию полимеров осуществляли нагреванием пленок соответствующих полиамидокислот в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 300°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ [5]. Изучение термической устойчивости полимеров проводили методом динамической термогравиметрии при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., В13, 764, 1971.
2. R. Robinson, J. C. Smith, J. Chem. Soc., 1926, 393.
3. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, Ж. органич. химии, 4, 75, 1968.
4. K. Ponsold, D. Klemm, Chem. Ber., 99, 1506, 1966.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64:542.943

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

С. С. Дашевская, М. С. Акутин, Ю. А. Шляпников

Полисульфон (ПСФ), полученный поликонденсацией 2,2'-бис-(4-окси-фенил)пропана с 4,4-дихлордифенилсульфоном, является перспективным конструкционным материалом, обладающим высокой (до 170°) теплостойкостью. Переработка ПСФ требует высоких температур до 380°.

Известно, что ПСФ окисляется молекулярным кислородом вблизи 300° [1], однако закономерности окисления этого полимера не исследованы.

В настоящей работе изучено окисление ПСФ при 280—400° и давлениях кислорода от 30 до 150 тор.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил ПСФ с $M=50\,000$.

В работе использовали вакуумную установку для высокотемпературного окисления с горизонтальным реакционным сосудом, снабженным специальным устройством для циркуляции кислорода и одновременного вымораживания летучих продуктов окисления [2, 3]. Навеску ПСФ в виде порошка (0,05 г), помещенную в реакционный сосуд, прогревали 10 мин. в вакууме. Опыт начинали пуском кислорода; за ходом реакции следили по изменению давления кислорода.

В отдельных случаях полимер окисляли на тонких пластинках слюды в виде пленок толщиной 30 и 60 мкм, полученных прессованием при 280°.

ИК-спектры пленок исходного и окисленного ПСФ снимали на спектрофотометре UR-10 со скоростью регистрации 150 см⁻¹/мин.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, реакция окисления ПСФ имеет автокаталитический характер. Интересной особенностью реакции является наличие значительных периодов автоускорения, составляющих при 280° – 2 часа, а при 350° – 50 мин. Наличие столь длительных периодов автоускорения не может быть объяснено обычным перекисным вырожденным разветвлением, так как время жизни перекисей в этих условиях составляет доли секунды.

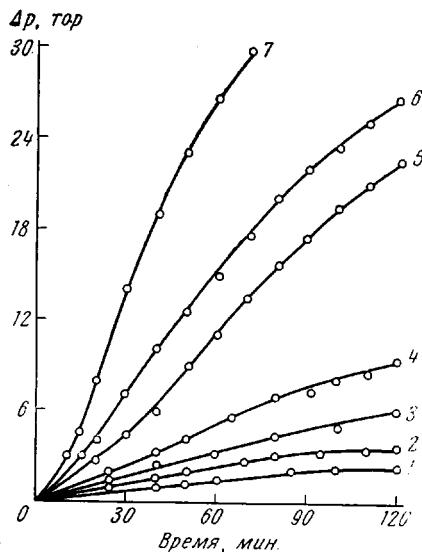


Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления ПСФ при начальном давлении кислорода 150 тор и температурах 280 (1), 300 (2), 315 (3), 330 (4), 350 (5), 375 (6) и 400 (7)

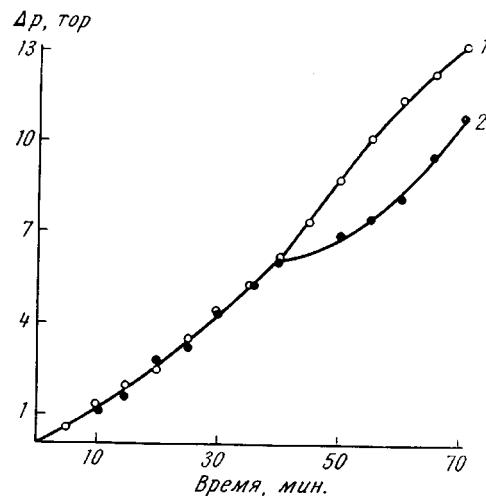


Рис. 2. Зависимость поглощения кислорода в реакциях, проведенных без перерыва (1) и с перерывом (2), от времени окисления ($350^{\circ}, P_{O_2}=150$ тор)

Для подтверждения автокаталитического характера реакции окисления ПСФ проделаны опыты по окислению образцов с прерыванием процесса окисления. Для этого после 40 мин. окисления при 350° реакционная система эвакуировалась, полимер прогревали 10 мин. в вакууме, а затем в реакционном сосуде восстанавливали давление кислорода, соответствующее моменту перерыва. Во всех случаях скорость окисления после перерыва была в ~3 раза ниже, чем до перерыва, и вновь возрастила со временем (рис. 2), т. е. продукты, ответственные за автокатализ, разрушались при нагревании в вакууме.

Одновременно с поглощением кислорода определяли изменение веса образцов после 2 час. окисления. Изменения составляли от 1 до 9,4% в зависимости от температуры.

Зависимость начальной скорости окисления от температуры в интервале $280\text{--}400^{\circ}$ соответствует значению эффективной энергии активации 16 ккал/моль, которое практически совпадает с определенным по потере веса (17 ккал/моль). По-видимому, число мономерных звеньев, разрушающихся при поглощении 1 моля кислорода, мало зависит от температуры.

Кривые поглощения кислорода, отвечающие различным начальным значениям давления кислорода, в координатах $\lg(p_0/p)$ – время сливаются в одну линию, что свидетельствует о первом порядке реакции по кислороду (рис. 3). При этом эффективные константы скорости, отвечающие различным давлениям, одинаково растут со временем окисления.

С увеличением давления кислорода растет и потеря веса от 2,2% при 30 tor до 5,2% при 150 tor (375° , 2 часа).

Аналогичные зависимости, хотя и менее четко выраженные, наблюдаются при более низких температурах.

Методом масс-спектрометрии были идентифицированы следующие продукты термоокисления ПСФ при 350 – 400° : метан, CO, CO₂, бензол (следы), SO₂ (следы, только при 400°).

Из ИК-спектров исходного и окисленного ПСФ видно, что в ходе окисления (350° , 150 tor) в ПСФ появляется и растет интенсивность по-

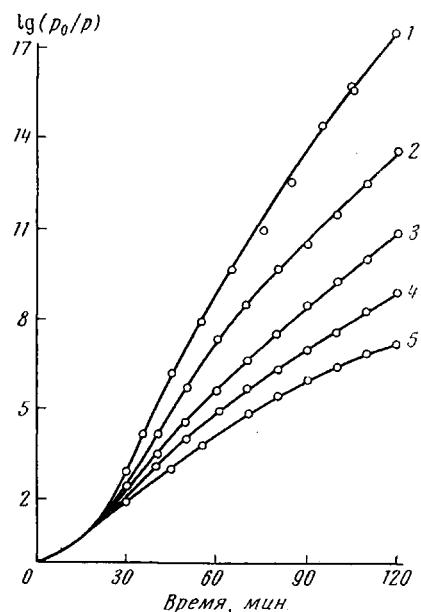


Рис. 3. Кривые поглощения кислорода при 375° и давлениях кислорода 30 (1), 60 (2), 90 (3), 130 (4), 150 tor (5) в координатах $\lg p_0/p$ – время

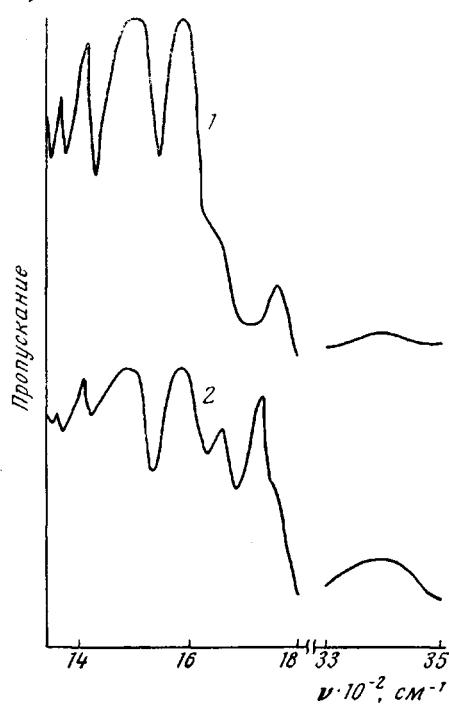
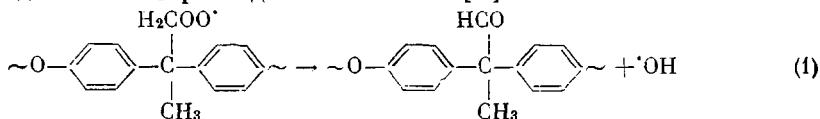


Рис. 4. ИК-спектры исходного (1) и окисленного (2) ПСФ; 350° , $P_{O_2} = 150$ tor, продолжительность окисления 2 часа

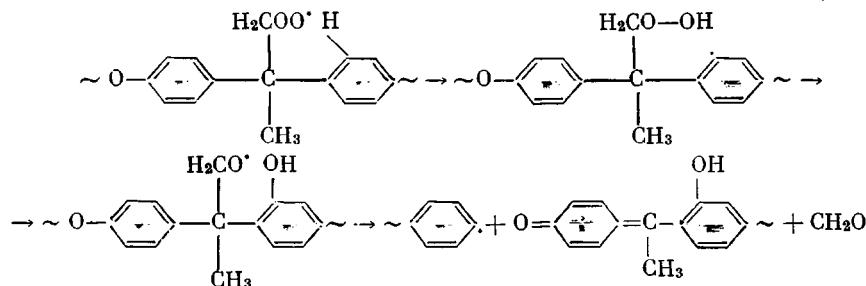
лосы поглощения 1730 cm^{-1} , отвечающей карбонильным группам, а также растет интенсивность полосы 3300 – 3500 cm^{-1} , отвечающей гидроксильным группам. Напротив, интенсивности полос поглощения 1370 и 725 cm^{-1} , отвечающих метильным и фенильным группам, уменьшаются. При этом отношение оптических плотностей при 1370 и 725 cm^{-1} в ходе окисления увеличивается. Так, если для исходного образца это отношение составляло $0,31$ – $0,32$, то после 1 часа окисления при давлении кислорода 150 tor оно возрастает до $0,39$ – $0,40$ (при 350 – 400°), а при давлении кислорода 400 tor (400°) даже до $0,44$. Это свидетельствует о более быстром расходовании фенильных групп по сравнению с метильными: цепное окисление затрагивает не только метильные группы, но и ароматические ядра.

Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что в ходе окисления ПСФ радикалы RO_2^\cdot распадаются по схеме [4]



Реакции образующихся в этой стадии радикалов OH^{\cdot} обсуждаются в [3].

Превращения радикалов RO_2^{\cdot} могут приводить к разрыву полимерной цепи, например



В результате в полимерной цепи должны накапливаться интенсивно окрашенные хиноидные группировки. Действительно, в ходе окисления образцы ПСФ приобретают темную окраску.

В отсутствие кислорода отрыв атома Н от макромолекулы не сопровождается деструкцией цепи: при разложении перекиси бензоила в среде ПСФ (120° , 2 часа) нам не удалось обнаружить низкомолекулярных продуктов деструкции.

В литературе на примере окисления поликарбонатов рассматриваются и другие возможные пути распада перекисных радикалов [5].

Таким образом, механизм окисления ПСФ в основных чертах близок к механизму высокотемпературного окисления полиэтилена, изученному в [3]: реакция имеет первый порядок по кислороду и низкую энергию активации. Однако процесс имеет и свои особенности — наличие автокатализа, быстрое расходование ароматических звеньев. При этом, причиной автокатализа может быть, например, добавочное зарождение свободных радикалов за счет окисления альдегидных групп [6], образующихся по реакции (1) (альдегидное разветвление цепи). Подробное обсуждение этого вопроса в настоящей статье мы считаем преждевременным.

Авторы выражают благодарность Л. А. Оксинтьевич за проведение масс-спектрометрических исследований.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, О. А. Мочалова, И. А. Юркова, М. С. Акутин, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A13, 8, 1971.
2. Б. А. Громов, В. В. Едемская, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
3. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 196, 1121, 1971.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 583.
5. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, В. П. Пшеницына, О. В. Смирнова, Т. Н. Ефимович, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A10, 1633, 1968.
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 585.