

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСУЛЬФАМИДОВ

*И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, В. Ф. Яворовская,
В. П. Пищеницына, Г. В. Дралюк, Т. Т. Яковенко,
П. А. Гвоздь*

Исследована кинетика термической и термоокислительной деструкции полисульфамидов на основе гексаметилендиамина и *n,n'*-дифенилдисульфохлорида и *n,n'*-дифенилоксидисульфохлорида термогравиметрическим методом в изотермических условиях и при динамическом нагреве, а также по кинетике поглощения кислорода. Кривые ТГ, полученные в условиях динамического нагревания на воздухе, имеют два участка интенсивного разложения; энергии активации, рассчитанные для этих участков, составляют 28 (280–320°) и 66 ккал/моль (450–550°). Деструкция полимера в вакууме (350°) приводит практически к полному отрыву алифатических участков полимерной цепи, наряду с этим примерно 20% ароматической части полимера распадается с выделением в основном ароматических сульфамидов, а 80% участвует в образовании коксообразного остатка.

Полисульфамиды (ПСА) на основе ароматических сульфохлоридов и алифатических диаминов представляют собой новый класс полимеров, обладающих рядом ценных физико-механических свойств [1, 2].

Данная работа посвящена исследованию термической стабильности в вакууме и кислороде двух ПСА на основе гексаметилендиамина и *n,n'*-дифенилдисульфохлорида (ПСА-1) и *n,n'*-дифенилоксидисульфохлорида (ПСА-2).

Изучение процессов термодеструкции полимеров подобного строения представляет интерес, поскольку их молекулярная цепь содержит, наряду с ароматическими, также и алифатические участки значительной длины.

Экспериментальная часть

ПСА-1 и ПСА-2 получены межфазной поликонденсацией с использованием хлорбензола в качестве растворителя, они представляют собой порошкообразные вещества, хорошо растворимые в ДМФА, 10%-ном растворе NaOH, серной кислоте. Молекулярный вес, определенный методом светорассеяния, для ПСА-1—290 000, для ПСА-2—26 000.

Кинетику термоокислительной деструкции исследовали по изменению давления на статической установке [3], по потере веса — на лабораторных термовесах типа весов Мак-Бена [4] (в изотермических условиях), на дериватографе (в условиях динамического нагрева на воздухе, скорость 5 град/мин) и на автоматических термовесах (в условиях динамического нагрева в вакууме, скорость 5 град/мин).

Для получения необходимых количеств продуктов деструкции последнюю проводили в приборе [5].

ИК-спектры исходных и деструктированных ПСА, а также продуктов деструкции снимали на приборе ИКС-22. Образцы твердых продуктов готовили в виде таблеток с KBr, жидкие продукты наносили непосредственно на пластины из NaCl в виде тонкого слоя.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые поглощения кислорода для ПСА-1 и ПСА-2 (рис. 1) указывают на автокаталитический характер их термоокисления.

Заметные потери веса при нагревании в кислороде и в вакууме наблюдаются для ПСА-1 выше 250° (рис. 2).

Энергии активации E , рассчитанные по максимальным скоростям потери веса, составляют для деструкции в вакууме 37 и в кислороде — 26 ккал/моль.

Интересно отметить, что глубина разложения, определенная по весу неразложившегося остатка, в интервале 350 — 400° (в кислороде) практически не меняется, и только нагревание при более высоких температурах (450°) позволяет существенно увеличить глубину разложения.

Еще более четко это наблюдается на термогравиметрических кривых, снятых на дериватографе.

Для обоих ПСА кривые ТГ, полученные на воздухе, имеют два участка интенсивного разложения: первый в области 280 — 320° (потеря 5—35% (I)) и второй — 450 — 550° (потеря 45—85% (II)) (рис. 3, а).

По кривым ТГ методом Фримена и Кэрола [6] были рассчитаны энергии активации деструкции ПСА-1, соответствующие этим участкам интенсивного разложения полимера. Полученные значения составляют $E_I=28$ и $E_{II}=66$ ккал/моль.

Величины E , рассчитанные по данным, полученным на дериватографе при динамическом нагреве для области 280 — 320° , и по кинетическим кривым потери веса, полученным в изотермических условиях на весах МакБена, имеют близкие значения: 28 и 26 ккал/моль соответственно.

Очевидно при нагревании ПСА на воздухе при 280 — 320° происходит разложение в основном алифатической части полимера с выделением летучих и одновременным образованием промежуточного продукта черного цвета, дальнейшее окисление которого происходит только при 450 — 550° . Энергия активации термоокисления промежуточного продукта, определенная по дериватограмме, составляет 66 ккал/моль.

При нагревании ПСА в вакууме на автоматических весах с динамическим нагревом наблюдается только один участок интенсивного разложения полимера (при 340 — 360°), приводящего к потере 70% исходной навески, при дальнейшем нагревании до 700° ПСА теряет еще 5% (рис. 3, б).

За 1,5 часа нагревания ПСА-1 в вакууме при 350° выделяется до 9% газообразных и 48% конденсирующихся продуктов; 43% нелетучего черного коксообразного продукта остается в лодочке.

Конденсирующиеся на холодных стенках реакционной ампулы [5] продукты разделили на две части: менее летучая собиралась ближе к реакционному обогреваемому объему и более летучая — дальше от реакционного объема (соответственно фракции I и II).

Продукты термической деструкции ПСА исследовали ИК-спектроскопическим методом. На рис. 4 приведены ИК-спектры исходных ПСА и продуктов их термического распада в вакууме (фракции I и II и остаток после деструкции).

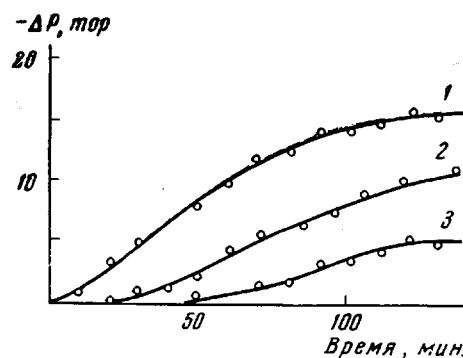


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при нагревании ПСА-2 при 200 (1), 220 (2) и 250° (3). $P_{O_2}=300$ тор. Ось ординат — понижение давления ΔP

Основные изменения в спектрах конденсирующихся продуктов по сравнению со спектрами исходных ПСА сводятся к следующему.

Для фракции I наблюдается появление вместо полосы при 3250 см^{-1} * (валентные колебания вторичной связи NH) двух полос при 3200 и 3300 см^{-1} , что свидетельствует об образовании сульфонамидной группировки $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$. Отнесение этих полос к группам $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ подтверж-

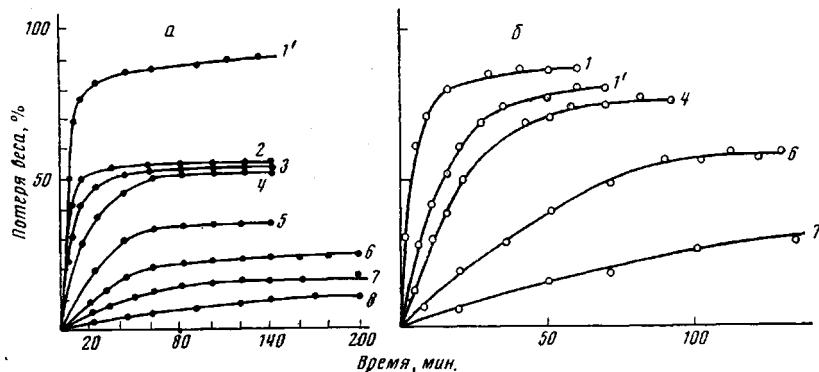


Рис. 2. Кинетические кривые потери веса при нагревании ПСА-1 на воздухе (а) и в вакууме (б) при температурах:

1 — 500; 1' — 450; 2 — 400; 3 — 380; 4 — 350; 5 — 320; 6 — 300; 7 — 280; 8 — 260°

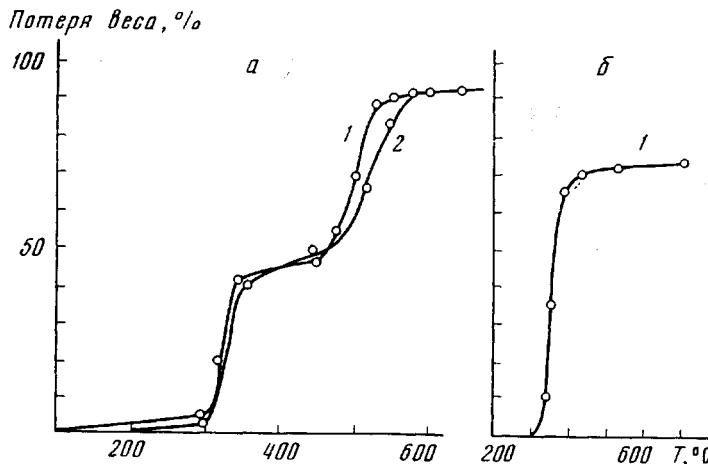


Рис. 3. Кривые ТГ, полученные при нагревании ПСА-1 (1) и ПСА-2 (2) на воздухе на дериватографе (а) и в вакууме на автоматических термовесах (б)

дается спектром сульфаниламида $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$, в котором полосы 3200 и 3260 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям NH-сульфонамидной группы в отличие от полос 3470 и 3320 см^{-1} аминогруппы [8].

Интенсивность полос в ИК-спектрах, относящихся к связям C—H и C=C ароматических колец (3050 , 1590 , 1480 см^{-1}), увеличивается, а полосы алифатических C—H относительно уменьшаются (2900 — 2800 см^{-1}) или совсем исчезают (1425 см^{-1}). Значительно уменьшается также поглощение при 720 см^{-1} маятниковых колебаний группировок $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$); полосы, характеризующие колебания $-\text{SO}_2-$ (1320 и 1160 см^{-1}), и группы Ar—O—Ar (1240 см^{-1}) сохраняются.

* Здесь и далее отнесение полос дается по [7].

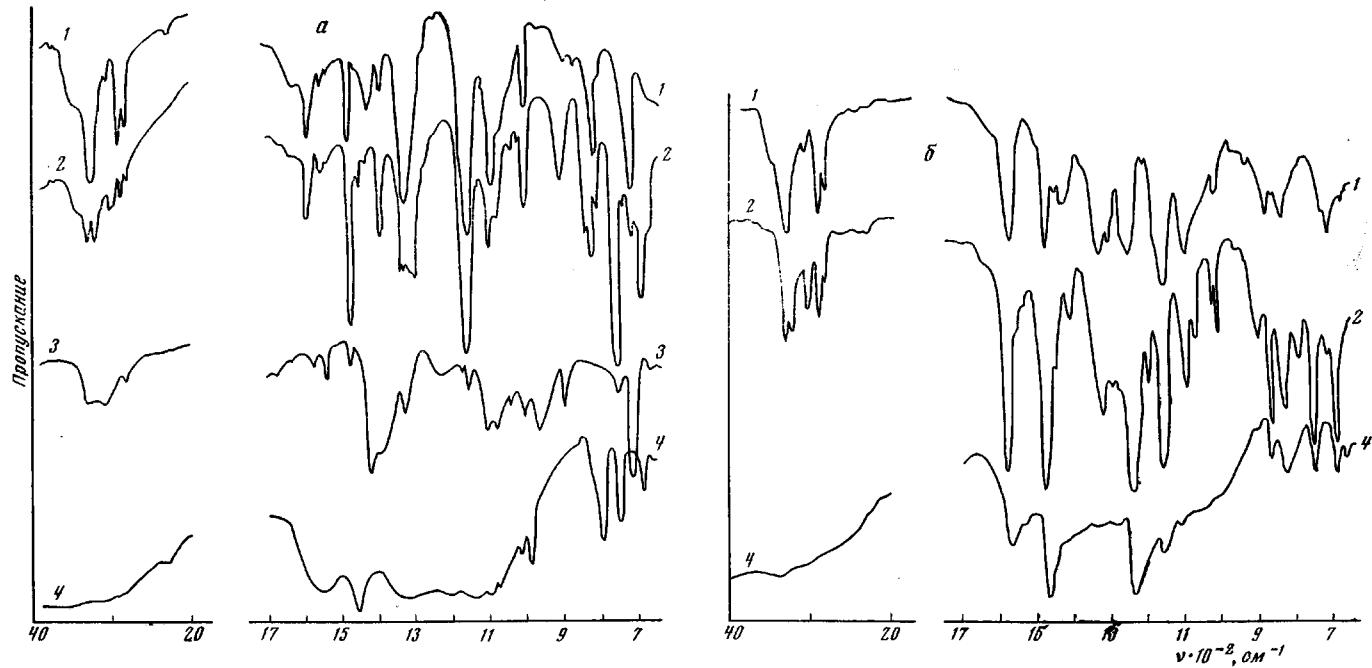


Рис. 4. ИК-спектры ПСА-1 (а) и ПСА-2 (б) и продуктов при деструкции в вакууме при 350°:
 1 — исходный полимер; 2 — конденсирующиеся продукты деструкции, фракция I; 3 — то же, фракция, II; 4 — остаток после деструкции

Следует также отметить появление сильных полос при 755 и 690 см^{-1} , характеризующих монозамещенные бензольные кольца.

Напротив, в спектрах легкой фракции II наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос, относящихся к ароматическим кольцам (1590 , 1480 см^{-1}), и усиление полос алифатических групп CH_2 (1425 , 720 см^{-1}).

ИК-спектр остатка типичен для коксообразных продуктов — отличается широкими размытыми полосами. В ИК-спектрах остатка для обоих ПСА практически отсутствуют полосы, характеризующие алифатические участки полимерной цепи, нет также полос сульфогрупп.

ИК-спектроскопическое исследование, а также химический анализ (определение SO_2 [9]) газообразных продуктов деструкции показали наличие следующих низкомолекулярных газов: SO_2 , H_2S и NH_3 .

Анализ ИК-спектров продуктов деструкции свидетельствует о том, что при термической деструкции ПСА происходит распад как связей $\text{C}-\text{N}$ (появление групп $\sim\text{SO}_2-\text{NH}_2$ — дублет в области 3300 — 3200 см^{-1}), так и $\text{Ar}-\text{Ar}$ или $\text{Ar}-\text{SO}_2$ (появление полос 755 и 690 см^{-1} однозамещенных бензольных колец в ИК-спектрах продуктов деструкции).

Как указывалось выше, остаток после деструкции ПСА-1 при 350° в вакууме составляет $\sim 43\%$. Расчет дает для ароматической части полимерной цепи (дифенильные участки) $\sim 56\%$. Таким образом, деструкция полимера в этих условиях приводит к практически полному отрыву алифатических участков полимерной цепи, наряду с этим примерно 20% ароматической части полимера также распадается, образуя в основном ароматические сульфамиды, а 80% участвуют в образовании коксообразного остатка.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
1 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Яворовская, Т. Т. Яковенко, Л. М. Крушинская, В. Д. Крамар, Вестник Львовского политехнического ин-та, серия химия и химич. технол., 1968, № 30, 87.
2. Т. Т. Яковенко, Г. В. Процик, I Республиканская конференция молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений, Киев, 1972.
3. Ю. А. Шляпников, Б. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Горусева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
4. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, О. Н. Нигче, Высокомолек. соед., 8, 1783, 1966.
5. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Моисеев, Высокомолек. соед., 1, 1531, 1959.
6. Сб. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, «Мир», 1968, стр. 151.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир» 1965, стр. 203.
9. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, О. А. Мочалова, И. А. Юркова, М. С. Акутин, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A13, 8, 1971.