

УДК 541.64:547.562.1

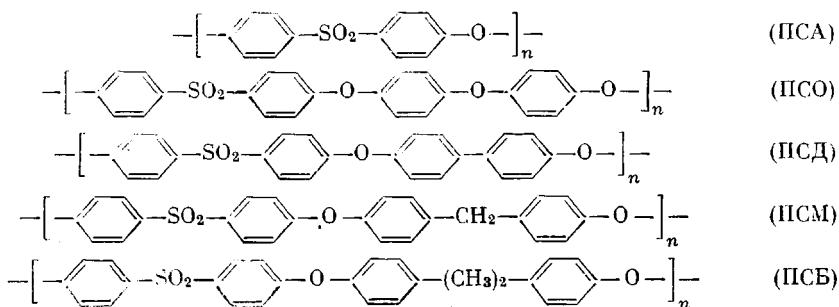
**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕНОЛА ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ**

Л. И. Данилина, В. И. Муромцев, А. Н. Праведников

Исследованы продукты термораспада ряда ароматических полисульфонов и окиссоединений, моделирующих концевые оксифенильные группы, образующиеся в полимерах в ходе деструкции. Показано, что введение оксигруппы в *пара*-положение к мостичной связи резко ослабляет прочность этой связи, чем объясняется высокая селективность образования фенола при термодеструкции исследованных полимеров.

Ранее в работах [1, 2] нами был предложен цепной свободно-радикальный механизм термораспада ароматических полисульфонов, включающий стадию инициирования — образование свободных фенильных радикалов в результате первичного распада C—S-связей полимерных цепей и стадию развития цепных свободно-радикальных реакций. Одной из основных реакций этой стадии является взаимодействие высокоактивных фенильных радикалов с ароматическими циклами полимера, приводящее к спшиванию или разрыву связей полимерных цепей. Протекание этих реакций объясняет интенсивное спшивание полимеров и эффективный распад полимерных цепей по C—O- и C—S-связям, но не объясняет высокую селективность процесса образования фенола при термодеструкции полисульфонов. Изучению механизма этой реакции на модельных соединениях и посвящена данная работа.

Методика синтеза и характеристики исследованных полисульфонов следующего строения:



приведены в работе [2].

Диокси- и окиссоединения очищали перекристаллизацией из этанола или смеси его с водой с последующей сублимацией в вакууме при температуре 120—170°. Температуры плавления этих соединений после очистки: 4,4'-диоксидифенилсульфон 245—246°, 4,4'-диоксидифенилметан 182—183°, 4,4'-диоксидифенилпропан 156—157°, 4,4'-диоксидифенилоксид 164—165°, 4-оксидифенилэксид 84—85°, 4,4'-диоксидифенил 274—275°, 4-оксидифенил 165—166°.

Для идентификации образующихся радикалов при пиролизе полимеров в вакууме было проведено ЭПР-спектроскопическое исследование процесса прогрева полисульфона ПСО в резонаторе спектрометра РЭ-13-01. Спектр ЭПР прогретого полисульфона представляет синглетную линию шириной 14 эрстед (рис. 1). Во всех случаях

g-фактор оставался близким к *g*-фактору свободного электрона. Форма кривой поглощения и ширина линии не менялись в процессе нагревания полимера, что указывает на однотипность парамагнитных центров (ПМЦ) в полимере во всем диапазоне температур 200–450°. Изменение температуры и концентрации ПМЦ от 10^{17} до 10^{19} спин/ см^3 не влияет на ширину и форму спектра. Это дает основание полагать, что основную роль играют электронно-ядерные взаимодействия. Одновременно на

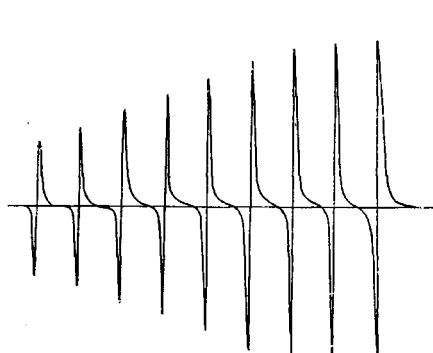


Рис. 1

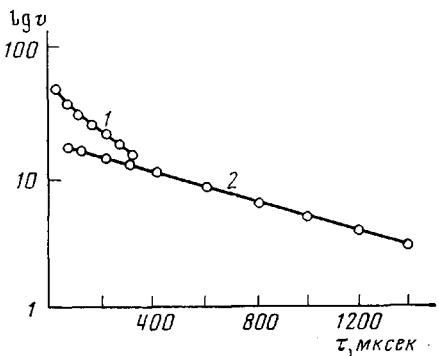


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР полисульфона, полученные в процессе нагревания образца полимера в резонаторе спектрометра при 450° (спектры регистрировали через 5 мин.)

Рис. 2. Кривые спада сигналов импульсного восстановления, полученные методом импульсного насыщения при 293 (1) и 77° К (2)

импульсном релаксометре [3] были измерены времена релаксации ПМЦ, возникающих в полимере при прогреве как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Концентрация ПМЦ в использованных образцах $N \approx 1,6 \cdot 10^{17}$ спин/ см^3 (прогрев при 450° в течение 40 мин.). Кривые релаксации приведены на рис. 2. Рассчитанные из кривых значения времени релаксации, равные 300 и 780 мксек соответственно при 293 и 77° К, указывают на образование в ходе деструкции феноксильных радикалов. Следует отметить, что полученные релаксационные кривые совпадают с релаксационными кривыми феноксильных радикалов в ионитах КУ-1 [4].

В табл. 1 приведен состав низкомолекулярных летучих продуктов термораспада ряда ароматических полисульфонов. Видно, что основным продуктом разложения полимеров этого типа является фенол. Согласно пред-

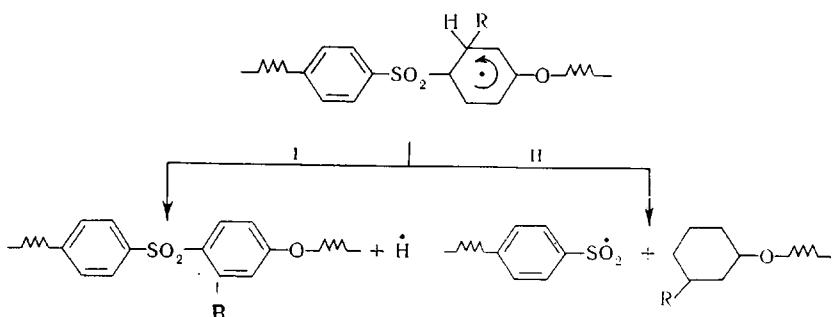
Таблица 1

Состав (отн.%) жидких продуктов термодеструкции полисульфонов в вакууме при 470° в течение 2 час.

Продукт	Полимер				
	ПСБ	ПСМ	ПСА	ПСО	ПСД
Бензол	1,1	0,9	Следы	1,0	Следы
Толуол	3,0	Следы	—	—	—
Этилбензол	0,8	3,1	—	—	—
Изопропилбензол	Следы	—	—	—	—
Фенол	75,5	93,0	84,0	86,5	92,0
<i>m</i> -Крезол	5,8	—	—	—	—
Этилфенол	1,8	—	—	—	—
Изопропилфенол	0,1	—	—	—	—
Дифенилоксид	1,7	2,5	14,0	1,0	8,0
* *	4,3 3,4	0,3 —	— —	— —	— —
<i>o</i> -Оксидафенилоксид	2,4	—	—	—	—
<i>n</i> -Оксидафенилоксид	—	Следы	2,0	4,0	Следы
	—	—	—	7,4	—

* Неидентифицированные соединения.

ложенной ранее схеме цепного свободно-радикального распада полисульфонов, образование летучих продуктов деструкции идет в результате присоединения активных радикалов (фенильный радикал, атомарный водород) вблизи конца цепи, сопровождающегося разрывом связи полимерной цепи. Протекание этих реакций должно приводить к образованию соизмеримых количеств продуктов различного строения. В данном случае наряду с фенолом должны образовываться бензол, дифенилоксид и другие, более тяжелые продукты. Однако выход этих продуктов по сравнению с выходом фенола крайне незначителен. Это указывает на то, что при присоединении активных радикалов к бензольным кольцам полимерных цепей с образованием радикалов циклогексадиенильного типа с большей вероятностью проходит реакция распада этих радикалов в результате «выброса» атомарного водорода (реакция I), чем реакция разрыва C—O, C—C- или C—S-связей полимерной цепи (реакция II). В результате этого в системе устанавливается сравнительно высокая стационарная концентрация атомарного водорода.



Распад циклогексадиенильных радикалов по реакции II с небольшой скоростью тем не менее приводит к накоплению в системе высокостабильных феноксильных радикалов, что подтверждается приведенными на рис. 3

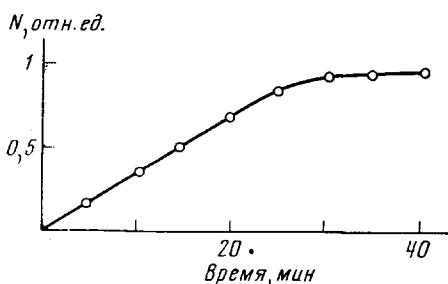
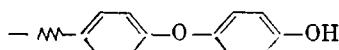


Рис. 3. Зависимость концентрации парамагнитных центров от времени прогревания полимера при 450°

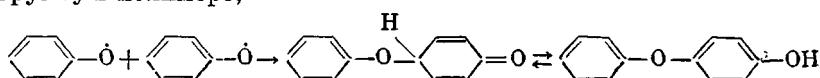
данными о накоплении феноксильных радикалов * при проведении термодеструкции полимера ПСО в резонаторе ЭПР-спектрометра. Такие концевые полимерные феноксильные радикалы, очевидно, ответственны за образование фенола при термораспаде полисульфонов.

Концевые феноксильные радикалы вследствие своей невысокой активности неспособны отрывать водород от бензольных колец полимера, и поэтому их стабилизация возможна только в результате реакции с атомарным водородом, образующимся в результате реакций активных радикалов с ароматическими кольцами полимера. Высокая селективность образования фенола при термодеструкции полисульфонов указывает на то, что основным процессом, приводящим к уменьшению массы полимера, является не разрыв цепи по закону случая, который должен был бы привести к образованию олигомерных продуктов различной длины, а преимущественное отщепление концевых фенольных групп. Для объяснения такой высокой избирательности этой реакции рассмотрим термораспад концевой группы полимерной цепи следующего строения:

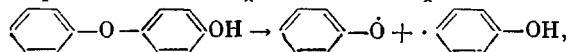


* Идентификация радикалов рассмотрена в экспериментальной части статьи.

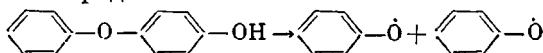
Как известно [5], при взаимодействии двух феноксильных радикалов образуется оксидафенилоксид, моделирующий приведенную выше концепцию группу в полимере,



Поэтому термораспад оксидафенилоксидной группировки также должен приводить не к образованию оксифенильного и феноксильного радикалов

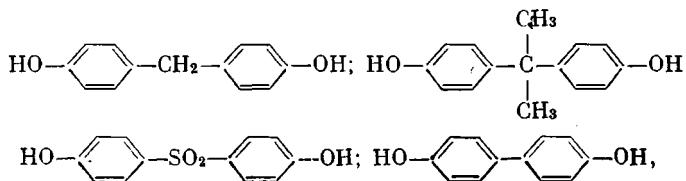


а двух феноксильных радикалов



Вследствие этого прочность C—O-связи в оксидафенилоксидной группировке будет ниже прочности этой связи в дифенилоксиде (равной 74 ккал/моль [7]) на величину энергии сопряжения в феноксильном радикале (22 ккал/моль [8]) и, следовательно, составляет величину ~52 ккал/моль. Поэтому присоединение атомарного водорода к концевому феноксильному радикалу в полимере будет сопровождаться отщеплением феноксильной группы, протекающим с весьма высокой скоростью.

Очевидно, что эти соображения применимы к термораспаду и других оксифенильных соединений, содержащих мостичные группы с пониженной прочностью связей



которые должны распадаться на бензильный, диметилбензильный, фенилсульфонильный и фенильный радикалы соответственно. Для проверки этого предположения был исследован термораспад ряда модельных соединений. Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что введение гидрок-

Таблица 2
Состав продуктов разложения оксисоединений при 350° в течение 1 часа

Соединение	Глубина разложе- ния, %	Продукты разложения, отн. %				
		фенол	<i>n</i> -крезол	изопро- пилфенол	гидро- килон	<i>n</i> -окси- дифенил- оксид
Диоксидифенилсульфон *	100	95,0	—	—	—	5,0
Диоксидифенилметан	93,0	73,0	15,0	—	—	12,0
Дифенилпропан	88,0	60,0	Следы	38,0	—	2,0
Диоксидифенилоксид **	80,0	10,0	—	—	90,0	—
Оксидифенилоксид	60,0	100,0	—	—	Следы	—
Диоксидифенил ***	—	—	—	—	—	—
Оксидифенил ***	—	—	—	—	—	—

* Остаток после разложения представляет собой нерастворимую вспененную массу черного цвета.

** Образуется большое количество нерастворимого в ацетоне, по-видимому, полимерного продукта [6].

*** Соединения не разлагаются при данной температуре.

сильной группы в *пара*-положение к мостичной связи резко снижает термическую стабильность исследованных соединений по сравнению с соединениями, не содержащими гидроксильных групп (например, дифенилоксид, дифенилсульфон и т. д.), причем их распад начинается уже при

температурах, значительно более низких, чем температура разложения соответствующего полимера. Во всех случаях, за исключением диоксидифенилоксида, основным продуктом деструкции является фенол. Высокий выход гидрохинона в случае диоксидифенилоксида объясняется, очевидно, особенностью строения этого соединения.

Таким образом, приведенные данные показывают, что присоединение атомарного водорода к концевому феноксильному радикалу в полимере

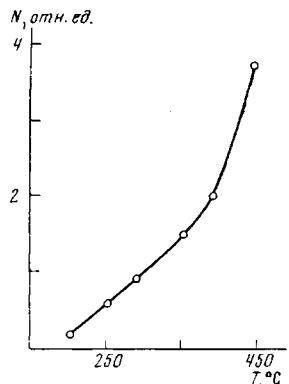
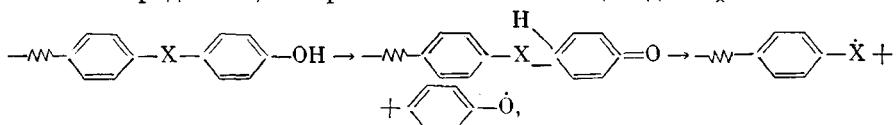


Рис. 4. Зависимость концентрации парамагнитных центров от температуры. Образцы выдерживали при каждой температуре 15 мин., после чего охлаждали и регистрировали концентрацию ПМЦ

приводит к образованию крайне нестабильной при температуре деструкции полимера концевой оксифенильной группировки, которая распадается с образованием полимерного радикала, содержащего на конце ту или иную группу в зависимости от структуры полимера и низкомолекулярного феноксильного радикала, который после стабилизации дает фенол:



где $\text{X} = \text{SO}_2$; $-$; O ; CH_2 ; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

По-видимому, сигнал ЭПР, появляющийся при прогреве ПСО вблизи температуры стеклования этого полимера (рис. 4), и дальнейший рост амплитуды сигнала с повышением температуры обусловлены протеканием реакции распада концевых оксифенильных групп, присутствие которых в полимере обусловлено методом его синтеза (конденсация дихлордифенилсульфона с диоксидифенилоксидом).

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

Поступила в редакцию
31 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 207, 1121, 1972.
- Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A16, 581, 1974.
- Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, ЭПР и релаксация в стабилизированных радикалах, «Химия», 1972.
- Н. И. Николаев, В. И. Муромцев, Г. Г. Чувилева, М. Д. Калинина, Сб. Труды Всеобщей конференции по синтезу, применению и исследованию электроионообменников, Ленинград, 1966.
- E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 2016, 1963.
- D. A. Bolon, A. R. Gilbert, J. Polymer Sci., B5, 277, 1967.
- В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, «Наука», 1974.
- А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.