

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ В ВАКУУМЕ**

В. М. Лактионов, И. В. Журавлева

Описано исследование кинетики деструкции ароматических полисульфонов в вакууме при помощи установки для непрерывного кинетического анализа газообразных продуктов деструкции с использованием хроматографа ЛХМ-8М. Установлено, что основными газообразными продуктами распада полисульфонов являются окислы углерода и сернистый газ; рассчитаны эффективные энергии активации выделения газообразных продуктов.

Деструкция ароматических полисульфонов сопровождается, помимо изменения молекулярно-массовых характеристик и физико-механических свойств полимеров, образованием довольно значительных количеств низкомолекулярных жидкых и газообразных продуктов (SO_2 , CO , CO_2 , водорода, метана и других).

В литературе описано [1] определение вышеуказанных газов на колонке с силикагелем, однако в данном случае невозможно при постоянной температуре определить все газы; кроме того, качественное определение сернистого газа, являющегося основным продуктом деструкции, затруднено из-за асимметрии пиков.

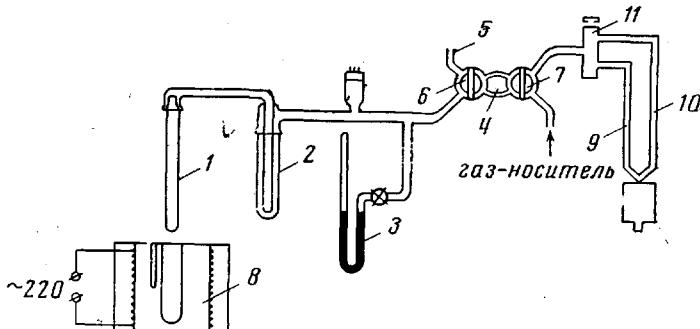


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики деструкции
(пояснения в тексте)

Нами разработана установка для непрерывного кинетического анализа газообразных продуктов деструкции с использованием хроматографа ЛХМ-8М, присоединенного к дозировочной петлей к установке. Схема установки для исследования кинетики деструкции представлена на рис. 1. Навеску порошка полимера или пленки помещали в кварцевую пробирку 1, соединенную с ловушкой 2 ртутным манометром 3 (который может быть заменен манометрическим датчиком для автоматической записи давления в системе [2]) и дозирующей петлей 4. Всю установку вакуумировали через отросток 5 дозирующей петли. Остаточное давление в системе фиксировали термопарной лампой ПМТ-2 и вакуумметром ВИТ-2. Поворотом крана 6 дозировочной петли откачивали весь объем петли, после чего пробирку с навеской полимера погружали в печь 8, нагретую до нужной температуры. Через определенные промежутки времени отбирали пробы газообразных продуктов поворотом крана 6, и с помощью крана 7 дозировочной петли пробу направляли в хроматограф.

Анализ газа, в зависимости от его предполагаемого состава, производили либо на колонке 9 ($l=1,5 \text{ м}$, диаметр 4 мм , заполненная порапаком Q), либо, если анализируемая смесь содержала метан, производили вторичный анализ (колонка $l=2 \text{ м}$, диаметр 4 мм , заполненная углем марки СКТ) переключением потока газа-носителя (кран 11 системы хроматографов серии «Цвет»).

Количественное определение проводили по калибровочным кривым. Расчет величины коэффициента определения производили по формуле

$$c_i = (MV/P \cdot 1894) K_i h_i \quad (1)$$

где c_i — содержание i -го компонента, моль/осново-моль, V — объем установки, л; P — навеска полимера, мг; K_i — калибровочный коэффициент для i -го компонента; h_i — высота пика i -го компонента на хроматограмме; M — молекулярная масса звена полимера.

Типичные хроматограммы газообразных продуктов деструкции полисульфонов приведены на рис. 2. Условия хроматографии: скорость газа-носителя гелия $50 \text{ мл}/\text{мин}$, температура термостата колонок 115° , ток моста 225 мА , объем дозирующей петли $1,55 \text{ мл}$.

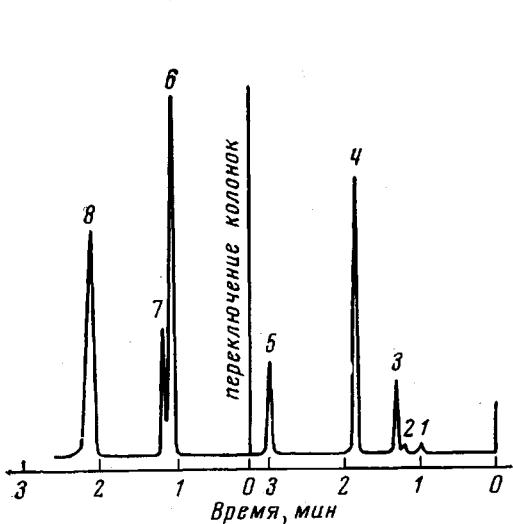


Рис. 2

Рис. 2. Хроматограмма газообразных продуктов деструкции полисульфона:

1 — H₂; 2 — воздух; 3 — CO; 4 — CH₄; 5 — CO₂; 6 — CO + CH₄ + воздух; 7 — CO₂; 8 — SO₂

Рис. 3. Кинетические кривые выделения газообразных продуктов деструкции полимеров I (1-3) и II (4-6) в вакууме при температуре 450°: 1,4—CO₂, 2,6—SO₂, 3,5—CO

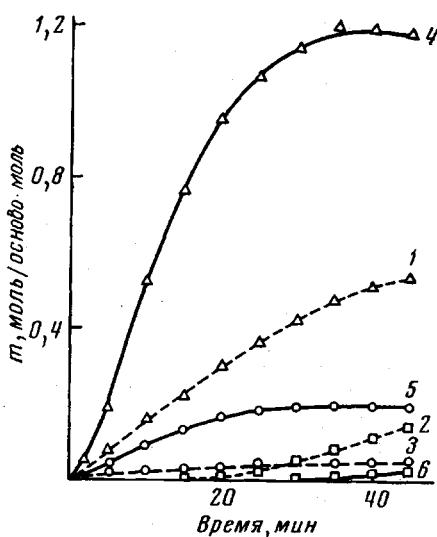


Рис. 3

Предлагаемый метод анализа позволяет в течение одного опыта, помимо качественного анализа газообразных продуктов деструкции, определять на основе количественных измерений кинетические параметры основных процессов деструкции. Достоинства этого метода можно проиллюстрировать данными по исследованию закономерностей распада в вакууме полимеров, полученных высокотемпературной поликонденсацией фенолфталеина с 4,4'-диоксидифенилсульфоном (полимер I) и ди-хлорангидридом 4,4'-дикарбоксидифенилсульфона (полимер II) [3].

На рис. 3 приведены результаты исследования кинетики выделения газообразных продуктов из этих полимеров при 450°. Анализ кинетических данных процессов деструкции полимеров I и II позволяет установить, что основными газообразными продуктами являются окислы углерода и сернистый газ. Изучение количественного соотношения и кинетики выделения окислов углерода позволило подойти к решению вопроса о механизме их образования и подтвердить ранее сделанный вывод о том, что именно лактонный цикл ответствен за начало деструктивных процессов в полиарилатах и полисульфонах на основе фенолфталеина [4].

Наличие индукционного периода выделения сернистого газа, характерного для обоих исследованных полимеров, может свидетельствовать в пользу распада полисульфонов по механизму, предложенному в работе [5], где выделение SO₂ объясняется вторичными радикальными процессами, происходящими в полимере.

Анализ экспериментальных данных образования газообразных продуктов позволил установить, что кинетическое уравнение первого порядка удовлетворительно описывает основной участок кинетических кривых выделения CO₂, в то же время для сернистого газа более подходящим является уравнение нулевого порядка, свидетельствующее о независимости распада C—S-связей от концентрации сульфогрупп.

Исследование термоподрывания полимеров при различных температурах дает возможность расчета эффективной энергии активации E_a выделения газообразных продуктов (E_a для полимера I: CO₂—22,1 ккал/моль, SO₂—24,2 ккал/моль; для полимера II: CO—29,8, CO₂—26,0, SO₂—38,6 ккал/моль), и поскольку значения этих энергий для CO и CO₂ ниже, можно утверждать, что прочность C—S-связей полимера II выше, устойчивость полисульфонарилатов к воздействию температуры будет определяться термостойкостью сложноэфирных связей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. C. T. Hodges, R. S. Mattson, *Analyt. Chem.*, 37, 1065, 1965.
2. А. И. Сиднев, Ю. В. Хвощевская, И. А. Зубков, *Пласт. массы*, 1968, № 6, 61.
3. А. А. Кульков, *Диссертация*, 1973.
4. И. В. Журавлева, *Диссертация*, 1965.
5. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, A16, 581, 1974.