

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИСУЛЬФОНАРИЛАТОВ
И ПОЛИСУЛЬФОНАРИЛЕНОКСИДОВ

*B. M. Лактионов, И. В. Журавлева, С. А. Павлова,
С. Р. Рафиков, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова,
А. А. Кульков, В. В. Коршак*

На основании изучения процессов термической деструкции полисульфонов различных типов в вакууме при 350–550° показано влияние химического строения полимера на его термическую устойчивость и высказано предположение о возможном механизме распада полимеров данного типа. Для всех исследованных полимеров характерны следующие низкомолекулярные продукты деструкции: бензол, фенол, дифенил, дифенилсульфон, CS₂ и COS. В зависимости от строения полимеров наблюдаются различные соотношения таких газообразных продуктов деструкции, как CO, CO₂, CH₄, SO₂ и H₂. Устойчивость исследованных полимеров в условиях термической деструкции находится в прямой зависимости от строения бисфенольного фрагмента, влияющего на прочность C–S-связи полимера. Оказалось, что устойчивость полисульфонариленоксидов выше, чем у полисульфонарилатов.

В последние годы синтезировано большое число полимеров, содержащих сульфоновую группу в основной цепи, однако данных по исследованию термической и термоокислительной устойчивости соединений этого класса недостаточно. Подобного рода исследования относятся в основном к полимеру, полученному из 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона [1–4], и только в последнее время появились работы, посвященные изучению механизма старения полисульфонариленоксидов [5, 6].

В данной работе на основе изучения процессов термической деструкции полисульфонов различных типов показано влияние химического строения полимера на его термическую устойчивость и высказано предположение о возможном механизме распада полимеров указанного типа. Исследовали полисульфонарилаты и полисульфонариленоксиды, полученные высокотемпературной поликонденсацией различных бисфенолов (или их натриевых солей) с дихлорангидридом 4,4'-дикарбоксилфенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфоном. Строение и свойства исследованных полимеров приведены в табл. 1.

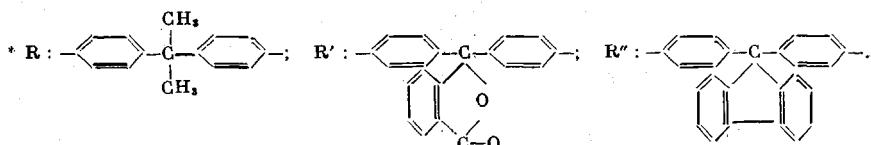
Образцы полисульфонов для исследований получены высокотемпературной поликонденсацией [8]. Все исследования проводили на пленках полимеров толщиной 30–50 мкм, отлитых из хлороформа. После высушивания в вакууме при 100–120° в течение суток содержание влаги в полимерах не превышало 0,2% (по Фишеру). Термогравиметрические исследования полисульфонов проводили на воздухе на дериватографе (фирма «МОМ»), скорость подъема температуры 4,5 град/мин, а также на термовесах (фирма «Setaram») в атмосфере гелия. Деструкцию полисульфонов в вакууме исследовали на статической установке, описанной ранее [9], точность задания температуры ±2°. Низкомолекулярные продукты деструкции определяли на масс-спектрометре MX-1303 при 25 и 200°. Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе ЛХМ-8М при температуре 115° на колонках с порапаком-Q и углем марки СКТ.

Начальные участки кривых ТГА исследованных полисульфонов в инертной среде и на воздухе (рис. 1) идентичны. Быстрая потеря массы

полисульфонариленоксидов наблюдается в области 425–475° и при температурах 350–400° для полисульфонарилатов. Наибольшей термической устойчивостью обладает полимер III (табл. 1), распад которого начинается лишь при 475°. При этом деструкция в атмосфере гелия сопровождается образованием твердого остатка (40–60% первоначальной массы), который не разлагается до 900°. На воздухе наблюдается полное выгорание при 550–700°.

Таблица 1
Строение и некоторые свойства исследованных полимеров

Полимер, №	Структурная формула *	T. размягч., °C **	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\eta_{\text{пр}}^{\text{***}}, \text{дл/с}$
I	$R-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-O-$	190	120	0,70
II	$R'-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-O-$	260	70	0,70
III	$R''-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-O-$	270	—	0,45
IV	$R-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-O-$	225	49	0,70
V	$R'-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-O-$	310	—	0,61
VI	$R''-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-O-$	340	56	1,36



** Температура размягчения порошкообразных полимеров определена из термомеханических кривых, снятых при нагружке 0,8 кГ/см² и скорости подъема температуры 80 град/час [7]. За температуру начала размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала размягчения.

*** Приведенная вязкость полимеров определена при 25° для полисульфонарилатов при концентрации 0,5 г/дл в симм-тетрахлорэтане, а для полисульфонариленоксидов — 0,2 г/дл в хлороформе.

Исследование термостойкости полисульфонов в изотермических условиях в вакууме позволило установить некоторые закономерности распада, а также выяснить качественное и количественное соотношения основных продуктов деструкции. Из низкомолекулярных продуктов деструкции методом масс-спектрометрии идентифицированы бензол, фенол, дифенил, дифенилсульфон, сероуглерод и сероокись углерода, являющиеся продуктами распада всех исследованных полимеров. При анализе состава газообразных продуктов деструкции было установлено, что в зависимости от строения полимеров образуются различные количества CO, CO₂, CH₄, SO₂ и H₂ (табл. 2).

Устойчивость исследованных полимеров находится в прямой зависимости от строения бисфенольного фрагмента. Наиболее устойчивым оказался полимер III, содержащий в цепи макромолекул флуореновые фрагменты (рис. 2, a). Так, после часового прогрева в вакууме при 500° потери массы данного полимера составили ~30%, в то время как полимер II теряет до 40% первоначальной массы, а полимер I — 65%. Основным газообразным продуктом распада полисульфона III, как и в случае других полисульфонариленоксидов, является SO₂, количество которого при 500° составляет

ляет $\sim 0,5$ моль/осново-моль; кроме того, выделяются незначительные количества CO и CO₂. В продуктах деструкции был обнаружен также метан ($1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/осново-моль при 500°), появление которого связано, вероятно, с распадом образующегося при деструкции бензола [10]. В случае полимера II наряду с SO₂ выделяется значительное количество CO₂, образующегося при распаде лактонного цикла. При высокой температуре распад лактонного цикла сопровождается также выделением CO, однако распад с образованием CO₂ является преобладающим (табл. 2, рис. 3). При распаде

Таблица 2

Состав газообразных продуктов деструкции полисульфонариленоксидов и полисульфонарилатов в вакууме за 1 час

Полимер, №	T, °C	Общие потери массы, %	Газообразные продукты, моль/осново-моль			
			CO	CO ₂	SO ₂	CH ₄
I	375	1,7	Следы	—	—	—
	400	2,5	Следы	—	—	—
	450	53,6	$5,4 \cdot 10^{-3}$	—	0,564	0,138
	475	57,4	$2,3 \cdot 10^{-2}$	—	0,435	0,188
	500	65,0	$5,3 \cdot 10^{-2}$	—	0,476	0,280
	550	68,0	$6,1 \cdot 10^{-2}$	—	0,533	0,273
II	350	1,6	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	—	—
	400	5,8	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,274	Следы	—
	425	24,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,487	0,100	—
	450	30,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,627	0,178	—
	500	39,1	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,870	0,481	—
	550	39,8	0,152	0,927	0,270	—
III	400	1,8	—	—	Следы	—
	425	3,8	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	Следы
	450	9,4	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,148	Следы
	475	25,2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,376	Следы
	500	30,8	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	0,483	$1,3 \cdot 10^{-3}$
IV	350	1,3	—	—	—	—
	375	6,9	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Следы
	400	16,9	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	450	53,8	0,409	0,276	0,347	$8,5 \cdot 10^{-2}$
	500	64,5	0,662	0,337	0,324	0,123
	550	64,9	0,665	0,352	0,505	0,127
V	350	5,1	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	—	—
	375	8,2	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,177	—	—
	425	34,2	0,130	0,760	$1,7 \cdot 10^{-2}$	—
	475	48,3	0,422	1,240	$5,1 \cdot 10^{-2}$	—
	500	49,0	0,454	1,270	$9,6 \cdot 10^{-2}$	—
	550	51,3	0,672	0,800	0,134	—
VI	450	44,3	0,364	0,906	—	—
	500	50,2	0,767	0,943	—	—

полимера I выделяется весьма незначительное количество CO, а наличие метильных групп в бисфенольном фрагменте приводит к появлению в продуктах распада метана.

Сравнение продуктов распада полисульфонов позволило сделать вывод о влиянии бисфенольного заместителя на прочность C—S-связи. Основным критерием устойчивости последней связи может служить количество образовавшегося при деструкции SO₂. Полимеры I–III имеют следующие значения эффективной энергии активации выделения SO₂: I – 21,9; II – 24,2 и III – 31,8 ккал/моль.

Термическая устойчивость полисульфонарилатов, как и следовало ожидать, оказалась ниже, чем у полисульфонариленоксидов. Наличие сложно-эфирных связей приводит в данном случае к образованию большого числа низкомолекулярных осколков, что отражается на потерях в массе (рис. 2).

Анализ газообразных продуктов разложения полимеров IV и V показал, что состав их не отличается от состава газообразных продуктов деструкции полисульфонариленоксидов (табл. 2). Разрыв сложноэфирной связи в температурном диапазоне 350–450° протекает в равной степени как с образованием окиси, так и двуокиси углерода; дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению содержания CO в продуктах деструкции. Лактонный цикл полимеров II и V распадается в основном с выделением CO₂ и образованием радикала фенильного типа.

Кинетические кривые выделения газообразных продуктов деструкции полимера V (рис. 3), а также данные табл. 2 свидетельствуют о том, что

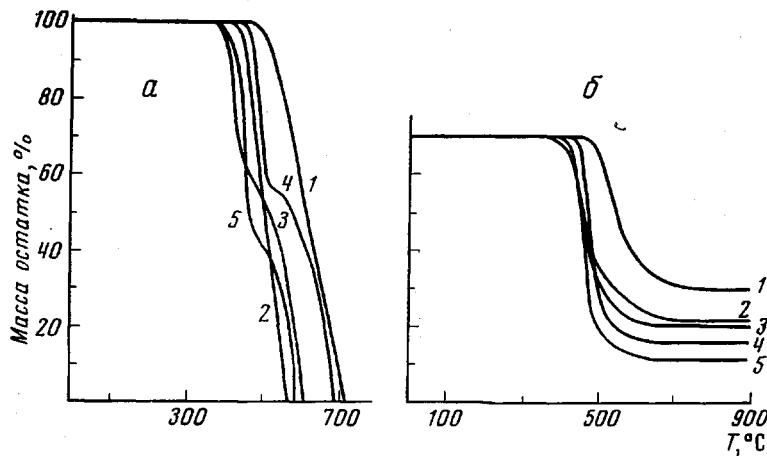


Рис. 1. Кривые ТГА для полисульфонов на воздухе (а) и в атмосфере гелия (б): 1 — III, 2 — II, 3 — V, 4 — I, 5 — IV

распад полимера начинается с разрыва лактонного цикла, поскольку преобладающим газообразным продуктом в первые пять минут деструкции является CO₂. Эффективные энергии активации выделения газообразных продуктов из полимера V, вычисленные из кинетических кривых, оказались равными 26,0; 29,8 и 38,6 ккал/моль для CO₂, CO и SO₂ соответственно. Характерным для полисульфонарилатов является выделение значительно меньшего количества SO₂ по сравнению с полисульфонариленоксидами. Такое явление может быть объяснено образованием устойчивых низкомолекулярных осколков, содержащих сульфогруппу, которые улетучиваются из горячей зоны без разложения. Действительно, низкомолекулярные продукты деструкции полимера V при 500° содержат 7,08% S.

Влияние SO₂-группы на термическую устойчивость сложноэфирной связи может быть проиллюстрировано сравнением полисульфонарилата V и полиарилата VI. Как видно из табл. 2, количество окиси углерода, выделившейся в основном за счет распада сложноэфирных связей, составляет при 500° 0,454 моль/осново-моль для полимера V и 0,767 моль/осново-моль для полиарилата VI. С другой стороны, поскольку процессы термической деструкции ароматических полисульфонов в области высоких температур по аналогии с процессами деструкции полиарилатов [11] протекают по радикально-цепному механизму, различная термическая устойчивость полисульфонарилатов и полисульфонариленоксидов может объясняться также способностью образующихся радикалов образовывать спиральные структуры, обладающие повышенной термической устойчивостью по сравнению с линейными полимерами. Радикал, образующийся в результате отрыва метильной группы от бисфенольного фрагмента полимеров I и IV, будет, очевидно, малоактивным вследствие сильного сопряжения с фенильными ядрами; фенильный радикал, образующийся при распаде лактонного цик-

ла, должен превосходить по активности радикал дифенилолпропана, и наконец, учитывая способность полимеров на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена образовывать спицетные структуры [11], можно предположить, что в данном случае отрыв водородного атома приводит к образованию вы-

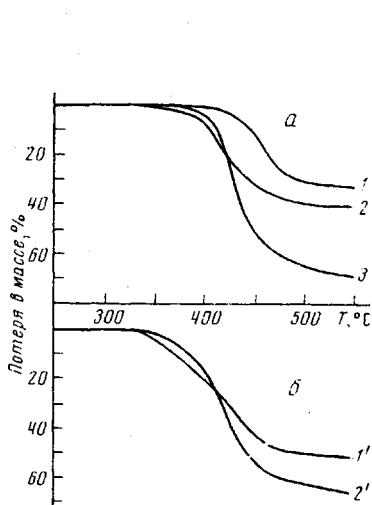


Рис. 2

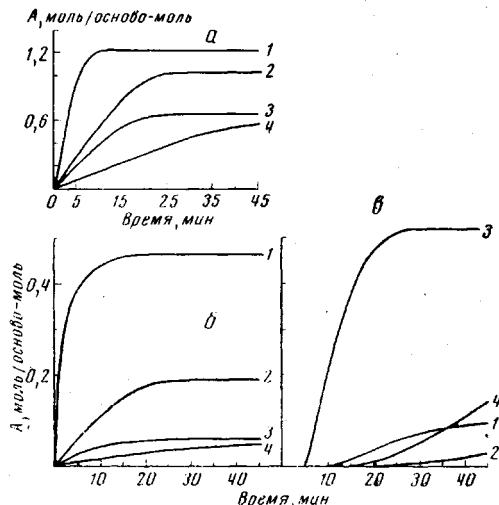


Рис. 3

Рис. 2. Потери массы полисульфонариленоксидами (а) и полисульфонарилатами (б) в вакууме в течение 1 часа: 1 — III; 2 — II; 3 — I; 1' — V; 2' — IV

Рис. 3. Кинетические кривые выделения газообразных продуктов (A , моль/осново-моль) деструкции CO_2 (а), CO (б), SO_2 (в) при температуре 500 (1, 3) и 450° (2, 4): 1, 2 — полисульфонарилат V, 3, 4 — полисульфонариленоксид II

сокоактивного радикала, способного атаковать фенильные ядра соседней макромолекулы с образованием спицетных структур.

Безусловно, на скорость распада изученных полимеров должно оказывать определенное влияние наличие следов воды в полимере. Влияние гидролитического разрыва связи будет преобладающим при наличии в структуре полимера легко гидролизующихся связей, как это и наблюдается в полисульфонариатах.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
5 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Jonson, R. A. Clendinning, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2399, 1967.
2. H. W. Tarnowiecki, Mitt. Chem. Forschunginst. Wirtsch. Oster., 24, 296, 1970.
3. A. Davis, Makromolek. Chem., 128, 242, 1969.
4. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A13, 8 1971.
5. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 207, 1121. 1972.
6. Л. И. Данилина, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A16, 581, 1974.
7. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, М. А. Веселовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
8. А. А. Кульков, Диссертация, 1973.
9. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A17, 2813, 1975.
10. G. M. Badger, J. Novotny, J. Chem. Soc., 1961, 3400.
11. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Конференция по старению и стабилизации полимеров, «Наука», 1964, стр. 14.