

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541.64:539.3:542.943

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА, ПОЛУЧЕННОГО ОКИСЛЕНИЕМ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

*B. A. Сергеев, B. K. Шитиков, B. I. Неделькин,
B. B. Коршак*

Окислением линейного поли-*n*-фениленсульфида перекисью водорода в среде уксусной кислоты получен поли-*n*-фениленсульфон, строение которого доказано ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным и элементным анализами, а также хроматографическим исследованием летучих продуктов пиролиза полимера. Основными летучими продуктами пиролиза поли-*n*-фениленсульфона в инертной атмосфере являются SO₂, бензол, CO₂ и водород. По данным динамического и изотермического ТГА, поли-*n*-фениленсульфон не имеет потерь в массе при нагревании на воздухе до температуры 300°. Произведено сравнение термических характеристик исходного и окисленного полимеров.

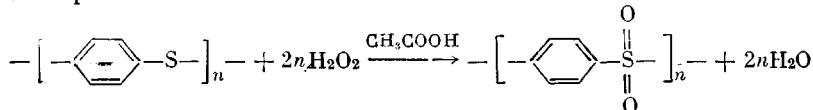
Как известно, поли-*n*-фениленсульфоны имеют высокую термическую и термоокислительную устойчивость, а также высокую хемостойкость [1, 2]. Такие полимеры могут быть получены гомополиконденсацией многоядерных арилсульфохлоридов или гетерополиконденсацией арилэндисульфохлоридов с многоядерными ароматическими углеводородами в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафтса [1, 3—5]. Однако получаемые таким образом полиариленсульфоны являются неплавкими и нерастворимыми продуктами и не пригодны для переработки в изделия [2].

Другим способом получения поли-*n*-фениленсульфонов является окисление исходных поли-*n*-фениленсульфидов или поли-*n*-фениленсульфонсульфидов до соответствующих сульфонов [2, 6]. Этот способ дает возможность получать плавкие и растворимые высокомолекулярные полимеры, пригодные для переработки в изделия обычными методами, с последующим окислением сульфидных связей в готовых изделиях до сульфоновых. Однако в работе [7] было показано, что окисление полиариленсульфидов происходит не полностью и составляет максимально 51% теоретического, а полученные таким образом полимеры, по сведениям авторов [7], имеют низкую термостабильность и не пригодны для практического использования. Сведения же о реакции исчерпывающего окисления полиариленсульфидов, появившиеся позднее [6], весьма ограничены, а данные о термических свойствах поли-*n*-фениленсульфонов в литературе отсутствуют.

Целью настоящего исследования является получение поли-*n*-фениленсульфона исчерпывающим окислением поли-*n*-фениленсульфида и проведение сравнительной оценки некоторых физико-химических характеристик указанных полимеров.

Исходный поли-*n*-фениленсульфид получали высокотемпературной поликонденсацией *n*-дихлорбензола и безводного сульфида натрия по методике [8]. Поли-*n*-фениленсульфид представляет собой порошок светло-серого цвета, растворимый в высококипящих органических растворителях с т. размягч. 280—285°. Его строение и основные физико-химические характеристики опубликованы нами ранее [9, 10]. Окисление поли-*n*-фениленсульфида в полип-*n*-фениленсульфон проводили 30%-ной перекисью водорода в среде 50%-ного водного раствора уксусной кислоты по мето-

дике окисления полифениленоксидсульфида [11]. Выход окисленного полимера 88,2% от теоретич.



Полученный порошок белого цвета в отличие от исходного поли-*n*-фениленсульфида нерастворим в органических растворителях и не размягчается при нагревании до температуры разложения ($>500^\circ$). Молекулярная масса окисленного полимера, рассчитанная по концевым атомам хлора ~ 6500 , а степень полимеризации исходного и окисленного продуктов составляет 45.

Найдено, %: C 51,06, H 2,98, S 22,21, Cl 1,24, O (по разности) 22,34.

$\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_{45}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. Вычислено, %: C 51,36, H 2,85, S 22,33, Cl 1,10, O 22,33.

В ИК-спектрах продукта окисления поли-*n*-фениленсульфида наблюдали полосы поглощения, характерные для сульфоновых групп [12, 13] в об-

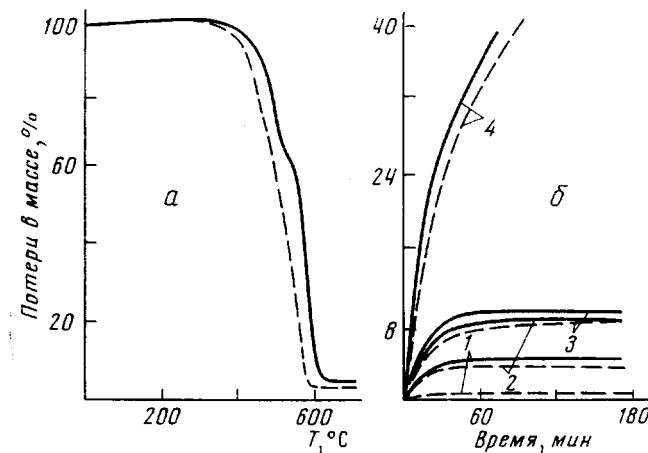


Рис. 1. Динамический (а) и изотермический (б) ТГА на воздухе исходного (сплошные линии) и окисленного поли-*n*-фениленсульфида (пунктир) при температуре 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450° (4)

ласти 560, 720, 1160 и 1340 cm^{-1} . Отсутствие полос поглощения в области $1030-1050\text{ cm}^{-1}$ (сульфоксидная связь) [13], 1090 и 505 cm^{-1} (сульфидная связь) [12, 13] свидетельствует о полноте окисления сульфидной группы до сульфоновой. Полос поглощения, характерных для трехзамещенных бензольных колец, не обнаружено.

Таким образом, результаты элементного анализа и ИК-спектроскопии подтверждают полное превращение поли-*n*-фениленсульфида в поли-*n*-фениленсульфон. По данным рентгеноструктурного анализа, полученный поли-*n*-фениленсульфон представляет собой кристаллический продукт и, следовательно, имеет линейное строение. Неплавкость и нерастворимость полимера при небольшой молекулярной массе и отсутствии спивок обусловлено, по-видимому, сильным межмолекулярным взаимодействием полярных сульфоновых групп и высокой жесткостью полимерных цепей, обусловленной наличием *пара*-замещенных ароматических колец и двух заместителей у атома серы, уменьшающих гибкость связей фенил — сера. Об увеличении сил межмолекулярного взаимодействия при переходе от поли-*n*-фениленсульфида к поли-*n*-фениленсульфону можно судить из сравнения температур плавления ряда модельных соединений. Например, дифенилсульфид в отличие от дифенилсульфона имеет температуру плавления на 169° ниже [14]. Температуры же плавления 4,4'-ди-(фенилсульфонил)дифенилсульфона на $209-210^\circ$ выше температуры плавления соответствующе-

го сульфида и равняется 309–312° [15, 16]. При температуре 400° в инертной атмосфере 4,4'-ди-(фенилсульфонил)дифенилсульфон разлагается [16].

На основании этих данных можно предположить, что, начиная с пента-*n*-фениленсульфона, температура плавления в приведенном гомологическом ряду будет превышать температуру разложения, т. е. силы межмолекулярного взаимодействия будут превышать энергию разрыва связей внутри молекулы. Сравнение энергии разрыва связей в исходном и окисленном полимерах показало, что наиболее слабой связью как в полиариленсульфиках, так и в полиариленсульфонах является связь фенил – сера. Однако значение энергии разрыва этой связи различно для обоих полимеров и равно 72,7 ккал/моль для поли-*n*-фениленсульфика [17] и 65,0 ккал/моль для поли-*n*-фениленсульфона [16]; следовательно, окисление полифениленсульфидов в полифениленсульфоны должно приводить к некоторому понижению термостойкости полимера.

Для подтверждения этого предположения была изучена термическая деструкция полученного нами поли-*n*-фениленсульфона на воздухе и в инертной атмосфере. Из рис. 1 видно, что окисленный полимер в условиях динамического ТГА начинает терять в массе при температуре ~300 и при 400° потери в массе составляют 5%. Интенсивное разложение поли-*n*-фениленсульфона происходит в интервале температур 420–500° и до температуры 600° полимер практически полностью разлагается. При нагревании на воздухе в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400° интенсивные потери массы образцов происходят лишь в первые 30 мин. и при дальнейшем нагревании в течение 3 час. не превышают 10%, однако при 450° за это время поли-*n*-фениленсульфон теряет ~75% первоначальной массы.

Термическую деструкцию в инертной атмосфере изучали на приборе, описанном нами ранее [10]. Из рис. 2 видно, что летучие продукты пиролиза начинают выделяться при температуре 300°. Как и следовало ожидать, исходя из энергии разрыва связей, первым летучим продуктом пиролиза поли-*n*-фениленсульфона является SO₂. Максимальная скорость его выделения наблюдается при температуре ~460°. Характерно, что по данным ТГА этой же области температур соответствует наибольшая скорость потерь в массе полимера. В отличие от SO₂ выделение бензола происходит в более широком интервале температур – от 420 до 900°. Наличие небольших количеств CO₂ в летучих продуктах деструкции поли-*n*-фениленсульфона указывает на протекание более глубоких термических превращений полимера, сопровождающихся разложением бензольных колец и связей сера – кислород. При температурах >600° в летучих продуктах был обнаружен в незначительных количествах сероводород.

Сравнение термостойкости поли-*n*-фениленсульфона с аналогичными данными для исходного поли-*n*-фениленсульфика показывает, что по данным ТГА на воздухе первый начинает терять в массе при температурах примерно на 40–42° ниже, чем неокисленный образец. Аналогичная закономерность наблюдается также и при сравнении температур начала и максимальных скоростей выделения продуктов термодеструкции обоих полимеров по соответствующим дифференциальным кривым выделения летучих. Следовательно, термическая устойчивость поли-*n*-фениленсульфона несколько ниже, чем у исходного поли-*n*-фениленсульфика. Однако не-

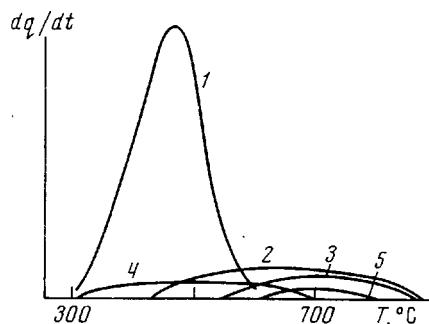


Рис. 2. Дифференциальные кривые скорости выделения основных летучих продуктов при пиролизе поли-*n*-фениленсульфона: 1 – SO₂, 2 – бензол, 3 – водород, 4 – CO₂, 5 – H₂S

смотря на это, теплостойкость окисленного поли-*n*-фениленсульфида, определяемая по термомеханическим кривым, намного превышает теплостойкость неокисленного и достигает своего максимального значения — температуры разложения полимера. При этом следует также отметить, что при температурах порядка 300—350° термоокислительная устойчивость поли-*n*-фениленсульфона по сравнению с поли-*n*-фениленсульфидом также несколько выше (рис. 1). Поэтому окисление поли-*n*-фениленсульфидов в соответствующие сульфоны может быть полезно с целью повышения теплостойкости и термоокислительной устойчивости изделий из полиариленсульфидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Vogel, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2035, 1970.
2. Л. Н. Слесарева, Е. П. Перепечкина, Ф. М. Мандросова, М. Н. Багданов, А. В. Волохина, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, № 4, 45.
3. B. E. Jenning, M. E. B. Jones, J. B. Rose, J. Polymer Sci., C 1, 715, 1967.
4. J. B. Rose, Polymer, 15, 456, 1974.
5. H. A. Vogel, Англ. пат. 1060546, 1967; Chem. Abstrs, 67, 22350z, 1967.
6. Англ. пат. 1234008, 1970; Chem. Abstrs, 72, 91416r, 1970.
7. J. Studinka, R. Gabler, Швейц. пат. 491981, 1970; Chem. Abstrs, 73, 99414e, 1970.
8. J. T. Edmonds, H. W. Hill, Пат. США 3354129, 1967; РЖХим, 1969, 7C406П.
9. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 2420, 1975.
10. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Н. В. Батенина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B17, 710, 1975.
11. A. L. Baron, D. R. Blank, Makromolek. Chem., 140, 83, 1970.
12. F. Tamotsu, K. Masami, K. Nario, J. Polymer Sci., B9, 91, 1971.
13. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, «Химия», 1967.
14. Справочник химика, т. II, «Химия», 1971.
15. W. Reischneider, Пат. США, 3098103, РЖХим, 1965, 9C234.
16. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson, R. A. Clendinning, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2399, 1967.
17. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», 1971, стр. 93.

К статье А. Ф. Алкенис и др.



Рис. 3. Дифрактограмма ОДЭГО

К статье Т. М. Фрунзе и др., к стр. 696

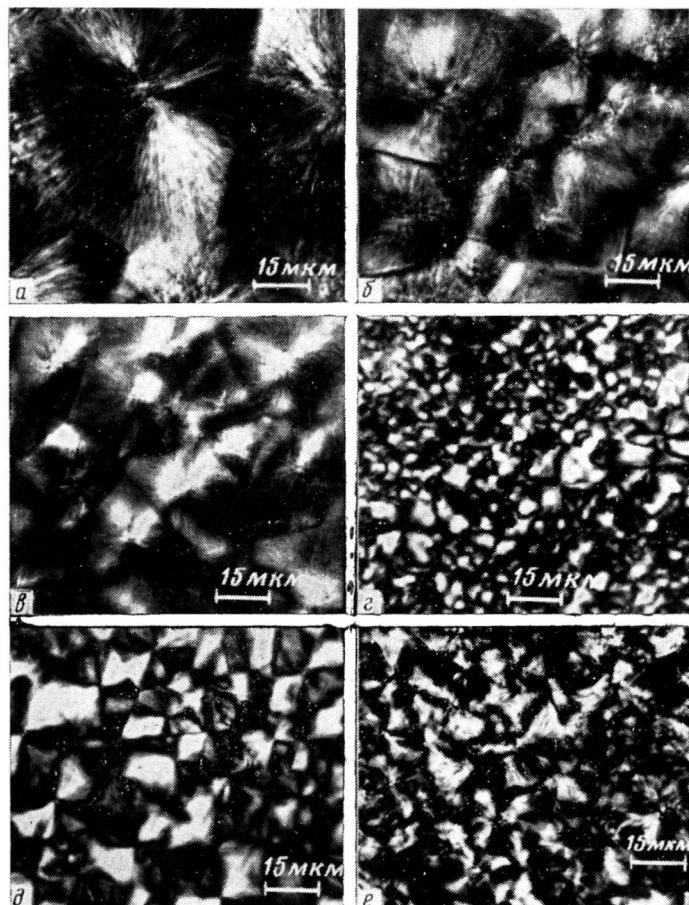


Рис. 5. Микрофотографии структуры гомо- и сополимеров ω -додекалактама с ϵ -капролактамом, содержащих 100 (а), 93 (б), 75 (в), 42 (г), 30 (д) и 0 мол. % додекалактама