

**О ВЛИЯНИИ КОНЦЕВЫХ АТОМОВ ГАЛОГЕНА
НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ**

***Гавалян В. Б., Неделькин В. И., Журавлева И. В.,
Павлова С.-С. А., Сергеев В. А.***

Работа посвящена исследованию линейного полифениленсульфида (ПФС), полученного поликонденсацией *n*-дигалогенбензола с безводным сульфидом натрия [1] и содержащего концевые атомы галогена в количестве 3–4 вес. %.

Известно, что галоидсодержащий фрагмент может играть положительную роль с точки зрения повышения термической устойчивости. В опубликованной ранее работе [2] предложен принцип стабилизации высокоплавких полимеров, заключающийся в том, что в макромолекулы в процессе синтеза вводятся галоидсодержащие фрагменты, способные распадаться при высоких температурах с образованием подвижного свободного радикала, который легко может диффундировать в вязкой среде и обрывать кинетические цепи. Кроме того, было установлено, что эффективность стабилизатора непосредственно связана как с энергией разрыва связей Ph—Hal, так и с эффективной энергией активации деструкции исследуемых полимеров.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию основных процессов, протекающих при термических превращениях ПФС [3–8], до сих пор не оценена роль концевых групп в его термической и термоокислительной деструкции.

Нам казалось целесообразным наряду с изучением основных процессов распада ПФС оценить роль концевых атомов галогена на его термическую и термоокислительную устойчивость.

Исследовали линейный ПФС, содержащий концевые атомы Br (полимер I), и для сравнения ПФС аналогичного строения с концевыми фенильными группами (полимер II).

Синтез полимера I осуществляли по методике [1], а полимер II получали замещением концевых атомов брома в полимере I (из этой же партии) избытком на триевой соли тиофенола в условиях, аналогичных синтезу полимера I.

Термические исследования проводили на образцах полимеров в виде порошков с навесками 10–15 мг, предварительно высушенных в вакууме 10^{-1} тор в течение суток при температуре 100°.

Пиролиз полимеров I и II осуществляли в запаянных реакционных объемах (~12 мл), предварительно отвакуумированных (10^{-2} тор) или с определенным давлением кислорода.

Анализ образовавшейся газовой смеси осуществляли по методике [9]. Количественное определение газовых компонентов проводили на хроматографе ЛХМ-8М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура термостата 85°. Колонка с порапаком-Q, $l=1,5$ м, диаметр 4 мм, температура колонки 85°; колонка с углем марки СИГ, $l=1$ м, диаметр 4 мм, температура колонки комнатная, ток моста 200 мА, объем дозирующей петли – 1,55 мл.

Термогравиметрический анализ образцов полимеров I и II на воздухе проводили на дериватографе «МОМ» (Венгрия) в инертной среде (аргон) на термовесах фирмы «Setaram» (Франция). Скорость подъема температуры 5 град/мин.

По данным динамического ТГА и ДТА в инертной атмосфере и на воздухе (рис. 1) можно выделить две температурные области термического разложения полимеров I и II. В инертной среде первая область лежит в интервале температур 360–425° и 300–375°, вторая – в интервале 425–525° и 375–525° для полимеров I и II соответственно. На воздухе первая область наблюдается при 350–525° и 300–450°, вторая 525–800° и 450–800° для полимеров I и II соответственно.

Смещение интегральных кривых ТГ и кривых ДТА в область более высоких температур для бромсодержащего ПФС может свидетельствовать о стабилизирующем воздействии атомов галогена на термическую и термоокислительную устойчивость ПФС.

Дальнейшее увеличение температуры сопровождается появлением еще одного экзотермического пика на кривых ДТА, что можно объяснить распадом ароматических ядер полимера обеих структур. При этом количество выделившегося водорода практически не зависит от природы концевых атомов полимера.

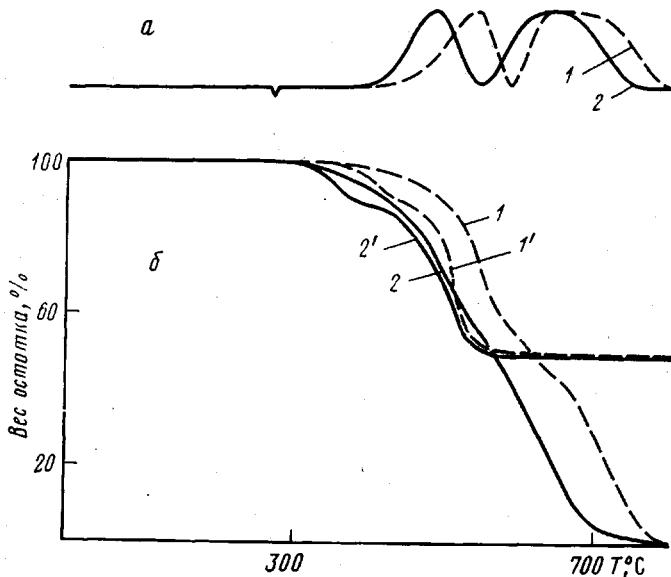


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГ (б) полимеров I (1, 1') и II (2, 2'), снятые на воздухе (1, 2) и в инертной среде (1', 2').
Скорость нагревания 5 град/мин

Рассчитанная эффективная энергия активации для основного процесса распада обоих полимеров оказалась равной 32 ккал/моль [10], что свидетельствует об однотипности распада полимеров I и II.

Масс-спектрометрически и газохроматографически установлены состав и соотношение выделяющихся летучих продуктов деструкции (в вакууме и в среде кислорода) обоих полимеров, основными из которых являются водород, сероводород, сероуглерод, сероокись углерода, бензол, толуол, вода, сернистый газ, окислы углерода (CO и CO_2).

Изучение термических свойств полимеров I и II в вакууме показало, что основными газообразными продуктами являются H_2 и H_2S , кроме того, присутствуют следы CO и CO_2 ($6 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/осново-моль соответственно), хотя полимерные образцы для удаления следов кислорода были подвергнуты многократной продувке очищенным аргоном.

Образование CO и CO_2 , по всей вероятности, можно объяснить присутствием кислородсодержащих групп в макромолекулярной цепи.

С целью изучения влияния концевых атомов галогена на термоокислительную устойчивость ПФС термическую деструкцию полимеров проводили в атмосфере очищенного кислорода.

На наш взгляд, целесообразнее оценить роль кислорода в процессах окисления по количеству образовавшегося SO_2 , так как в исследуемых нами полимерных образцах окислы углерода, по-видимому, являются также следствием дефектности структуры полимера.

На рис. 2 приведены результаты подбора условий окисления ПФС, из которых видно, что количество сернистого газа остается постоянным при

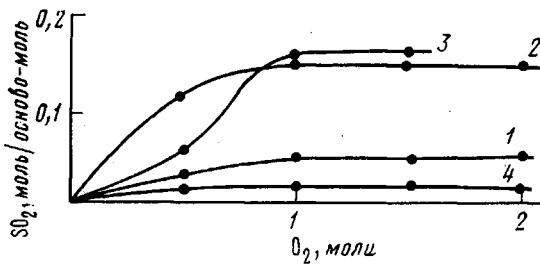


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационная зависимость образования сернистого газа во время термоокислительной деструкции полимера II от количества кислорода за 1 час при 400 (1), 450 (2), 500 (3), 600° (4)

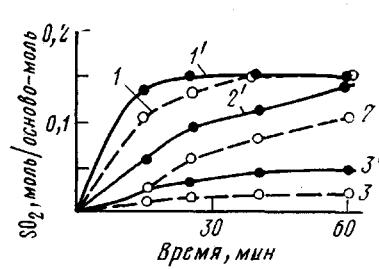


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые образования сернистого газа при 500 (1, 1'), 450 (2, 2'), 400° (3, 3') во время термоокислительной деструкции полимеров I (1-3) и II (1'-3')

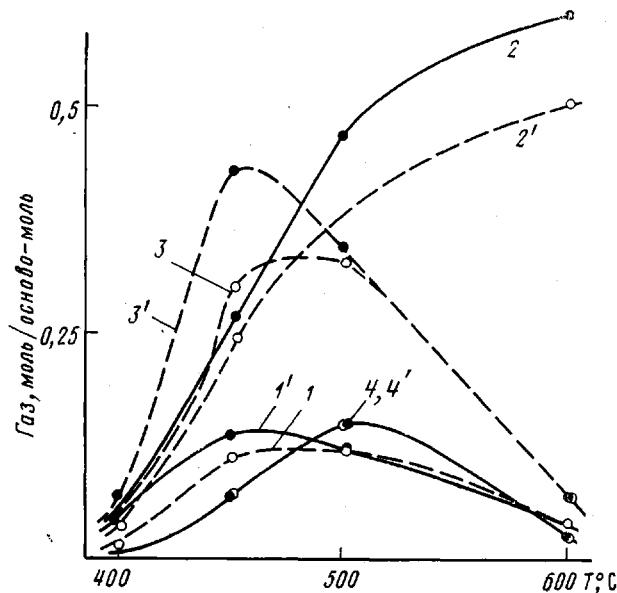


Рис. 4. Температурная зависимость образования газовых компонентов за 1 час термоокислительной деструкции полимеров I (1, 2, 3, 4) и II (1', 2, 3', 4')
1, 1' – SO_2 , 2, 2' – CO_2 , 3, 3' – CO , 4, 4' – COS . Концентрация кислорода 1,5 моль/осново-моль

различных температурах с увеличением концентрации кислорода от 1 до 1,5 моль/осново-моль, что является достаточным для окисления ПФС.

Проведенный кинетический анализ образования газообразных продуктов термоокисления полимеров I и II в выбранных условиях (концентрация кислорода 1–1,5 моль/осново-моль) показал, что наличие концевых атомов брома несколько тормозит окисление. Например, на рис. 3 приведены кинетические кривые образования SO_2 при трех температурах: 400, 450, 500°, из которых видно, что при любой выбранной нами температуре количество сернистого газа во времени всегда остается меньшим для бромсодержащего ПФС.

Рассмотрение температурной зависимости образования продуктов термоокислительной деструкции (рис. 4) также свидетельствует о стабилизирующей роли брома до 450°. При 600° наблюдается резкое уменьшение ко-

личества выделяющихся газовых компонентов и увеличение количества двуокиси углерода, что, очевидно, связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций при более высоких температурах [11].

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что галоид, содержащийся в качестве концевой группы в ПФС, оказывает некоторое стабилизирующее влияние на термическую устойчивость ПФС в инертной среде, в среде кислорода и на воздухе при температурах 300–450°, т. е. в условиях реальной эксплуатации изделий на основе ПФС.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, В. И. Мисюров, Б. В. Якобсон, Б. С. Глебычев, Авт. свид. 583141, 1977; Бюлл. изобретений 1977, № 45.
2. S. R. Rafikov, V. V. Rode I. V. Zhuravleva, Europ. Polymer J., Suppl., 1969, 395.
3. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, И. В. Батенина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B17, 710, 1975.
4. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 533, 1976.
5. N. C. A. Christopher, J. L. Cotter, G. J. Knight, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 12, 863, 1968.
6. R. T. Hawkins, Macromolecules, 9, 189, 1976.
7. B. Hertling, Makromolek. Chem., 178, 2185, 1977.
8. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, Высокомолек. соед., B19, 396, 1977.
9. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A12, 2813, 1975.
10. E. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 1, 3499, 1958.
11. G. F. Ehlers, K. R. Fish, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2955, 1969.

УДК 541.64:547.313.2:546.821

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ГАЛОГЕНИДЫ ТИТАНА — ДИСИЛАЦИКЛОБУТАН

Полетаев В. А., Сергеева М. Б., Зубов Ю. А.,
Селихова В. И., Вдовин В. М.

Известна и хорошо изучена полимеризация этилена под действием катализаторов типа Циглера — Натта [1–3]. Получаемый на этих катализаторах высокомолекулярный ПЭ характеризуется высокой плотностью ($\rho = 0,93\text{--}0,96 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления 130–136° [4, 5]. Свойства образующегося полимера и характер протекания процесса полимеризации в значительной степени определяются природой активного центра в катализическом комплексе [1, 3].

Представлялось интересным выяснить влияние нового кремнийорганического сокатализатора (содержащего активированную связь Si—C) на свойства образующегося ПЭ. Катализитические системы, содержащие галогениды металлов IV и V групп и четырехчленные кремнийуглеродные гетероциклы, ранее успешно использовались нами для полимеризации высших α -олефинов [6].

В настоящей работе осуществлена полимеризация этилена в присутствии систем состава $\text{TiCl}_n - (\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ($n = 3, 4$) и изучены свойства полученных образцов ПЭ.