

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИ-(АРИЛАТ-АРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ)**

Шелгаев В. Н., Шабаев А. С., Микитаев А. К.

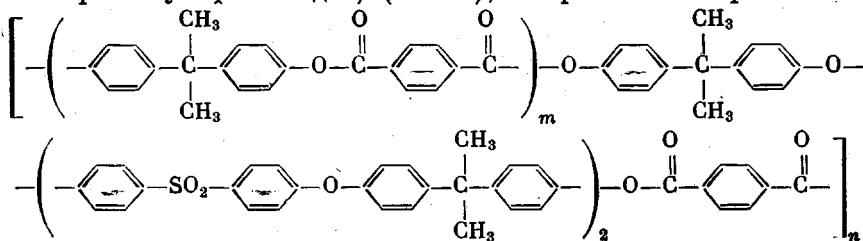
Исследована термическая деструкция и спшивание двух поли-(арилат-ариленсульфоноксидов), отличающихся процентным содержанием сульфонового блока. Установлено, что деструкция блок-сополимеров происходит по двум механизмам: радикально-цепному и гидролитическому. Для последнего механизма становится определяющей по мере накопления в системе воды.

В последние годы синтезу и исследованию термической и термоокислительной деструкции полисульфонарилатов и полиариленсульфоноксидов уделяли значительное внимание [1–9]. В результате проведенных исследований было установлено, что распад таких полимеров происходит в результате разрыва связей C—O и C—S с образованием ряда газообразных и жидких продуктов. Кроме того, было установлено, что деструкция некоторых из них сопровождается спшиванием полимеров [2], причина которого была изучена в работах [4, 5].

Вместе с тем можно отметить, что изучению характера образования жидких продуктов деструкции, особенно воды, в широком интервале температур в этих исследованиях уделяли недостаточное внимание, хотя в ряде случаев отмечали ее значительную роль в процессе деструкции изученных полимеров [8].

В настоящее время ведутся работы по синтезу и исследованию свойств поли-(арилат-ариленсульфоноксидов) [10, 11], которые в отличие от полиарилатов и полиариленсульфоноксидов обладают специфическим комплексом свойств и, в частности, высокими физико-механическими показателями. Это позволяет надеяться, что указанные полимеры найдут широкое практическое применение.

Настоящая работа посвящена изучению термической деструкции поли-(арилат-ариленсульфоноксидов) (ПАСО), которые имели строение



и отличались друг от друга содержанием сульфоновых фрагментов.

Синтез ПАСО был осуществлен акцепторно-катализитической низкотемпературной поликонденсацией путем введения в реакционную смесь, содержащую дифенилолпропан и дихлорангидрид терефталевой кислоты, олигоариленсульфоноксида в виде бисфенола. При этом происходит образование блоков олигоарилата, химически связанных с блоками олигоариленсульфоноксида через дихлорангидрид терефталевой кислоты, который в данном случае выполняет роль удлинителя. Поликонденсацию проводили в дихлорэтане с использованием в качестве катализатора триэтиламина. Содержание сульфонового фрагмента в сополимерах составляло для ПАСО-1 30%, для ПАСО-2 – 50%, что подтверждено данными элементного анализа. Приведенная вязкость ПАСО-1 – 0,55 дL/g, ПАСО-2 – 0,60 дL/g.

Олигоариленсульфоноксид с концевыми гидроксильными группами был синтезирован путем взаимодействия дифенилолпропана с дихлордифенилсульфоном в диметилсульфоксиде в присутствии гидроокиси натрия¹.

¹ Сополимеры и промежуточные соединения синтезированы Бориевой Т. С.

Пиролиз ПАСО осуществляли в вакуумированных ампулах (остаточное давление 0,13 кПа) при 300–500°; температуру в печи поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Жидкие и газообразные продукты анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с помощью приспособления, обеспечивающего вскрытие ампулы и подачу продуктов в колонку [12]. Для разделения H_2 , CO , CO_2 , CH_4 использовали колонку длиной 1,5 м, наполненную активированным углем марки АГ-3. Условия хроматографирования были следующие: скорость газа-носителя (argon) 37,6 мл/мин, температура термостата колонок 90°. Все газы делились с коэффициентом 1 и более. Для разделения SO_2 и H_2O использовали колонку длиной 5 м, наполненную полисорбом-1, на который было нанесено 5% полиэтиленгликольдипината. Условия хроматографирования в этом случае были следующие: скорость газа-носителя (азот) 50 мл/мин, температура термостата колонок 120°. Деление жидких продуктов распада осуществляли на колонке длиной 1,5 м с насадкой из силиконового каучука, 5% которого было нанесено на хромосорб X, при скорости газа-носителя (argon) 30 мл/мин и программированном подъеме температуры от 35 до 250°.

Для определения количества того или иного продукта распада пользовались калибровочными графиками, построенными с помощью чистых веществ.

Термогравиметрические исследования выполняли на электронных термовесах В-70 фирмы «Setaram» в атмосфере азота и на воздухе при скорости нагревания 8 град/мин.

Твердые остатки и жидкие продукты деструкции исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Perkin-Elmer» (модель 283).

О сплавании (структурировании) полимеров судили по количеству образующегося геля, для чего пакеты с термолизованными полимерами помещали в аппарат Сокслетта и экстрагировали в тетрахлорэтане в течение 6 ч, а затем сушили до постоянного веса.

Термогравиметрические исследования показали, что ПАСО-1 и 2 начинают распадаться в азоте при $\sim 440^\circ$, а на воздухе при 400° . В последнем случае до начала распада отмечалось некоторое увеличение веса образцов, связанное с окислением алифатических фрагментов макропептидов. После полного разложения полимеров в азоте оставался коксовый остаток, составлявший $\sim 35\%$ от исходных навесок.

Низкотемпературные, хроматографические и ИК-спектроскопические исследования проводили с помощью ампульного метода [12] в интервале температур 320–500°. Оказалось, что при нагревании сополимеров 1 и 2 до 320–360° газообразные продукты практически не выделялись, а изменения в ИК-спектрах столь незначительны, что судить о характере происходящих при этом процессов затруднительно. В то же время в этих условиях наблюдали заметные структурные изменения как ПАСО-1, так и ПАСО-2. Степень структурирования ПАСО-1 и 2 изменяется в зависимости от температуры и времени термостатирования (рис. 1, а, б), причем для каждого полимера при одних и тех же температурах пиролиза характер изменения содержания геля различен. Так, при 320° количество геля для ПАСО-1 не превышает 15%. В этих же условиях для ПАСО-2 содержание геля достигает своего максимального значения 98%. Повышение температуры пиролиза для одного полимера приводит к увеличению содержания геля (рис. 1, а, кривая 2), для другого — к уменьшению содержания геля (рис. 1, б, кривая 2). Термостатирование при 360° ведет к понижению количества геля для обоих сополимеров.

Для того чтобы судить о характере процессов, происходящих в полимерах при более высоких температурах (400 – 500°), мы исследовали закономерности образования газообразных и жидких продуктов распада, твердых и смолообразных веществ. На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые выхода CO , CO_2 , SO_2 и H_2O для обоих полимеров в зависимости от температуры и времени пиролиза. Как следует из приведенных кривых, уже при 425° наблюдалось интенсивное разложение сополимеров 1 и 2. Появление первых трех газов вызвано распадом сложноэфирных и сульфоновых связей. Более высокий выход окислов углерода для ПАСО-1 (рис. 2, а, б) по сравнению с ПАСО-2 можно объяснить большей долей полиарилатного фрагмента в первом сополимере. По этой же причине при разложении ПАСО-2 выделилось SO_2 больше, чем при разложении ПАСО-1 (рис. 3, а, в).

Несколько неожиданным было появление в продуктах распада обоих сополимеров значительного количества воды (рис. 3, б, г). По данным анализа кривых накопления воды и SO_2 можно было полагать, что ее ис-

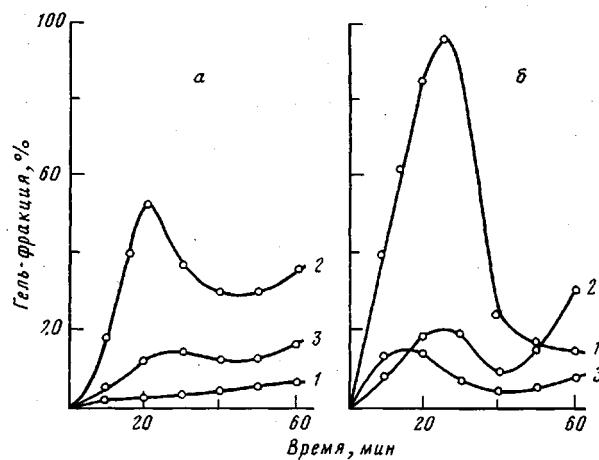


Рис. 1. Зависимость содержания геля от температуры и продолжительности термостатирования ПАСО-1 (а) и ПАСО-2 (б): 1 – 320, 2 – 345, 3 – 360°

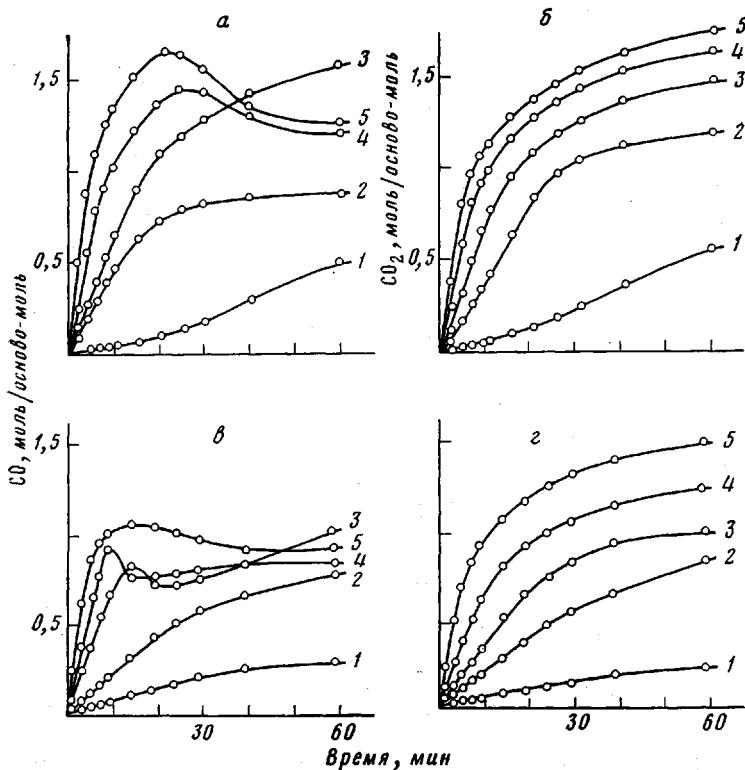


Рис. 2. Кинетические кривые образования CO и CO₂ при термодеструкции ПАСО-1 (а, б) и ПАСО-2 (с, д). Здесь и на рис. 3, 4: 1 – 425, 2 – 450, 3 – 475, 4 – 485, 5 – 500°

точником является реакция восстановления SO₂ водородом (кинетика выделения которого представлена на рис. 4), образующимся при распаде полимеров. Однако накопление воды идет с большей скоростью, чем восстановление SO₂. Это, вероятно, связано с тем, что существуют и другие источники появления воды.

Общей закономерностью для обоих сополимеров явилось значительное увеличение содержания водорода и метана в продуктах распада с повышением температуры пиролиза (рис. 4). И если источником образования метана был изопропилиденовый мостик, то предположение, что источником образования водорода являются фениленовые фрагменты макроцели, тре-

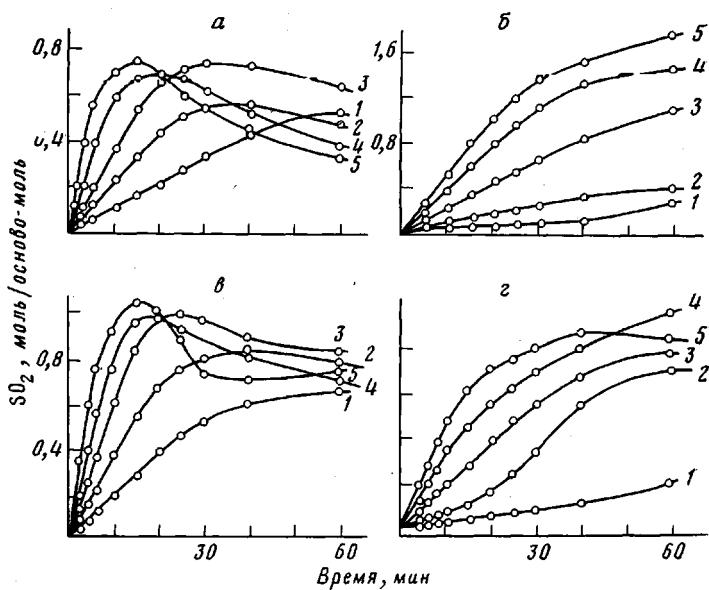


Рис. 3. Кинетические кривые образования SO_2 и H_2O при термо-деструкции ПАСО-1 (а, б) и ПАСО-2 (с, д)

бовало дополнительных исследований. Для этой цели нами была использована ИК-спектроскопия твердых остатков и смелообразных продуктов, образующихся при разложении сополимеров. На рис. 5 приведены спектры исходного ПАСО-1 и продуктов его деструкции (аналогичные спектры были и у продуктов пиролиза ПАСО-2). Анализ ИК-спектров твердых продуктов пиролиза ПАСО-1 (спектры 2–4) показал, что уже при 450° наблюдалась значительные изменения в спектре, что было связано с разрушением химической структуры макроцепи в этих условиях. Так, отмечалось резкое уменьшение интенсивностей полос поглощения 1740 , 1320 и 700 cm^{-1} , связанных с валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{O}$ [13], что свидетельствовало о разрушении сложноэфирных и сульфоновых групп. В меньшей степени подверглись разрушению простая эфирная связь (1240 cm^{-1}) и изопропилиденовая группировка (1170 cm^{-1}) [13]. В области неплоских деформационных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ ароматических колец, где ранее отмечались поглощения при 840 – 870 cm^{-1} , были обнаружены новые полосы 710 – 740 и 810 – 840 cm^{-1} , которые можно отнести к 1, 3 и 1, 3, 5 типу замещения в бензольном кольце [13]. Это, вероятно, связано с тем, что образующиеся в процессе термических превращений сополимера ПАСО-1 различные радикалы взаимодействовали с фениленовыми фрагментами макроцепи, что и приводило к появлению новых полос на ИК-спектре. Одновременно наблюдалось и значительное уширение полосы поглощения при 1600 cm^{-1} , что характерно для спектров конденси-

Состав продуктов термической деструкции ПАСО в вакууме за 1 ч

Полимер	T°	Газообразные продукты, об. %					Жидкие продукты, об. %				
		общее количество (вес. %)	CO	CO_2	H_2	CH_4	SO_2	общее количество (вес. %)	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
ПАСО-1	425	9,59	18,25	31,54	0,16	5,83	44,20	0,66	89,22	10,75	0,009
	450	14,66	20,53	45,03	0,19	6,96	27,30	1,54	55,50	44,20	0,110
	475	20,17	27,48	41,00	0,31	7,35	23,85	2,81	86,41	13,37	0,098
	500	20,35	22,02	48,12	0,76	9,44	19,66	4,67	84,7	15,08	0,089
ПАСО-2	425	8,09	9,11	16,46	0,26	6,48	67,68	1,35	70,36	29,39	0,224
	450	17,74	17,50	32,20	0,32	5,43	44,55	4,05	86,69	13,14	0,110
	475	17,15	20,40	32,40	0,675	6,75	39,77	4,20	90,26	9,43	0,170
	500	20,56	16,48	42,24	0,83	7,68	32,77	4,57	85,57	14,08	0,172

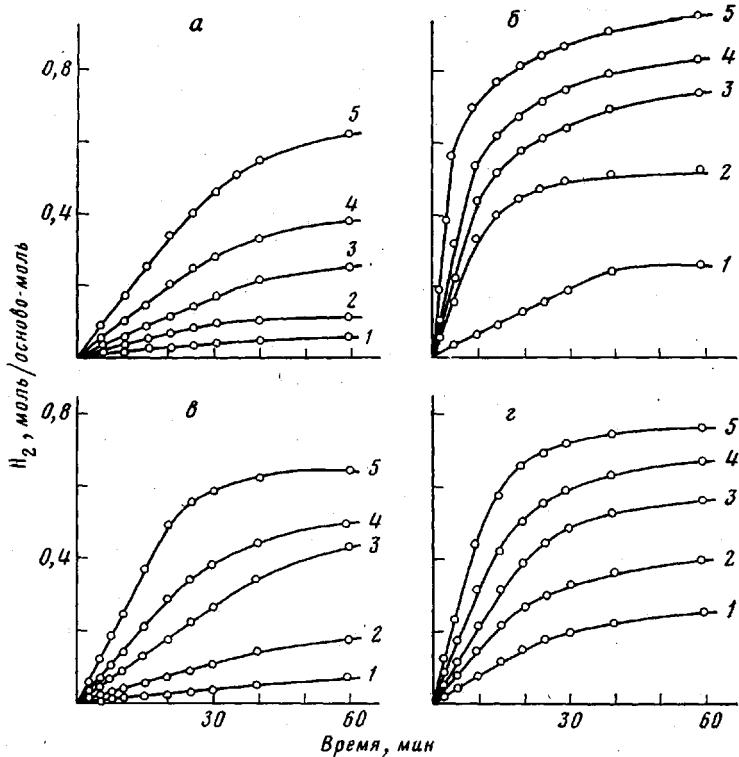


Рис. 4. Кинетические кривые образования H_2 (а, в) и CH_4 (б, г) при термодеструкции ПАСО-1 (а, б) и ПАСО-2 (в, г)

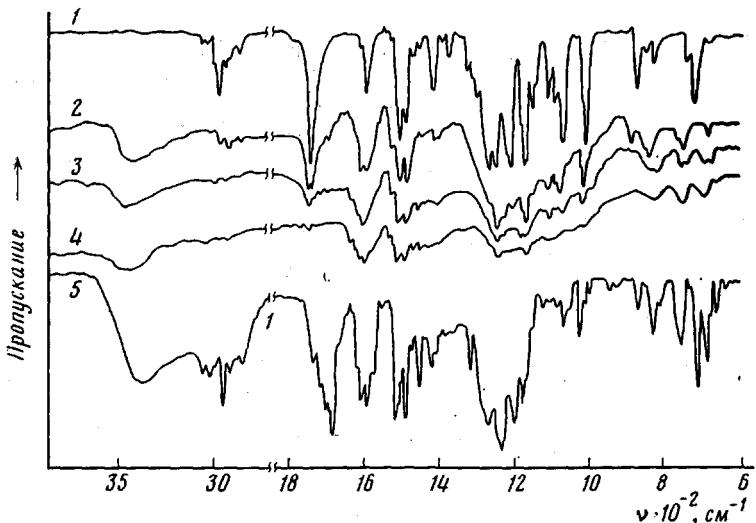


Рис. 5. ИК-спектры исходного ПАСО-1 (1), его твердых остатков после пиролиза при 450, 470 и 500° (2-4) и жидких продуктов деструкции при 470° (5). Время термостатирования во всех случаях 30 мин

рованных ароматических систем и полифениленов. На рис. 5 (спектр 5) приведен также один из спектров жидкого продукта распада ПАСО-1. Анализ этого спектра показал, что они состоят из олигомерных поли-(арилат-ариленсульфоноксидов), карбонил-, карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений. Доказательством последнего является наличие полос поглощений в области 1730–1690 и 3700–3100 cm^{-1} . Как и в спектре твердых остатков, в интервале 870–650 и при 1600 cm^{-1} на спектре 5 появляются полосы, которых ранее не было в спектре 1. С помощью ГЖХ было установлено, что основными жидкими продуктами распада ПАСО-1 являются фенол, толуол и бензол (таблица), суммарный выход которых

не превышает 5% от общего количества продуктов распада. Кроме указанных веществ были обнаружены ксилолы, дифенил, дифенилоксид, дифенилсульфон, дифенилпропан.

Анализ данных, полученных с помощью ИК-спектроскопии и ГЖХ, позволяет считать, что одним из возможных источников появления водорода на ранних стадиях деструкции сополимеров 1 и 2 являются реакции метильных и фенильных радикалов с ароматическими фрагментами макропептида, в результате которых образуются радикалы водорода. Подобные реакции наблюдали при изучении термических превращений ароматических и других углеводородов [14]. Указанные радикалы, вероятно, взаимодействуют как друг с другом, так и с фениленовыми фрагментами макропептида, что сопровождается образованием водорода и других продуктов распада.

В заключение необходимо отметить, что источником образования воды является не только реакция восстановления SO_2 водородом, но и взаимодействие образующихся в процессе распада полимеров 1 и 2 гидроксил- и карбоксилсодержащих соединений друг с другом, как это имело место и в случае распада полиарилатамидов, которые изучены были нами ранее [15]. Учитывая, что при разложении сополимеров выделяется значительное количество воды, влияние ее на характер их распада велико. Вклад гидролитических реакций в общий процесс деструкции сополимеров особенно заметен при повышенных температурах. Характер протекающих при этом реакций можно установить при детальном исследовании продуктов гидролиза, а также моделировании отдельных его стадий, что является предметом самостоятельных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hale W. F., Farnham A. G., Jonson R. N., Clendinning R. A. J. Polymer Sci., A-1, 1967, v. 5, p. 2329.
2. Davis A. Macromolec. Chem., 1969, v. 128, p. 242.
3. Левантовская И. И., Дралюк Г. В., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 8.
4. Данилина Л. И., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 1121.
5. Данилина Л. И., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 581.
6. Данилина Л. И., Муромцев В. И., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2592.
7. Лактионов В. М., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2813.
8. Лактионов В. М., Журавлева А. И., Павлова С. А., Рафиков С. Р., Салазкин С. Н., Виноградова С. В., Кульков А. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 330.
9. Bottino F., Foy S., Montaudo G., Pappolardo S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 3131.
10. Сторожук Й. П., Широкова П. Б., Валецкий П. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 152.
11. Шустов Г. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1979. 20 с.
12. Агрушкевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 229.
13. Казицына А. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979.
14. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970, с. 90.
15. Шелгаева В. Г., Микитаев А. К., Шелгаев В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2099.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
11.V.1981

THERMAL DEGRADATION OF SOME POLY-(ARYLATE-ARYLENE SULFONOXIDES)

Shelgaev V. N., Shabaev A. S., Mikitaev A. K.

Summary

The thermal degradation and crosslinking of two poly(arylarene sulfonoxides) with different fraction of sulfone block have been studied. The degradation of block copolymers was found to proceed following two mechanisms: radical-chain and hydrolytic ones. The contribution of the last one is increased with the accumulation of water in the system.