

4. Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Маковская Э. В., Партина В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1082.  
 5. Цилипоткина М. В., Довлева М. М., Папков С. П., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 846.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12.VIII.1983

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАДМИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДА

*Шевлякова Н. П., Серенкова И. А., Журавлева И. В.,  
Неделькин В. И., Сергеев В. А., Шляпников Ю. А.*

Хорошо известно, что кадмий существует в природе главным образом в виде сульфидов, что свидетельствует о высокой окислительной стабильности последних. Представляло интерес выяснить, как ведут себя сульфидные группировки  $-S-Cd-S-$ , включенные в главную цепь полимера, в ходе его термоокисления и как они влияют на стабильность полимера в целом. С этой целью было исследовано термоокисление полимеров общей формулы



где X – мостиковые группы S (П-1), O (П-2). В полимере П-3 мостиковая группа отсутствовала.

Окисление изучали при 300–380° и давлении кислорода 50–150 мм рт. ст. Полимеры, полученные поликонденсацией ацетата кадмия с двухъядерными 4,4'-дитиофенолами в спиртовой среде при комнатной температуре [1], использовали без дополнительной очистки.

Для изучения окисления применяли установку [2], включающую конвекционный насос для обеспечения циркуляции кислорода, позволяющий удалять летучие продукты окислительной деструкции полимера. Ввиду нерастворимости исследованных полимеров в органических растворителях их использовали в виде порошка, добиваясь равномерного распределения его по дну сосуда. Расход групп исследовали методом ИК-спектроскопии (таблетки из КБг).

Летучие продукты деструкции анализировали на хроматографе «Стот-3» (колонка с полисорбом, 0,8 м, 40°). В опытах, поставленных для изучения кинетики образования летучих продуктов, образцы полимера окисляли в кольцевом реакторе, соединенном с хроматографом.

Группировка  $-S-Cd-S-$  оказалась очень стабильной к действию кислорода даже при повышенных температурах. Окисление протекает с заметной скоростью лишь выше 320°. На рис. 1 в координатах  $N_{O_2}$  – время приведены кинетические кривые поглощения кислорода ( $N_{O_2}$  – число молекул кислорода, поглощенных мономерным звеном) при окислении П-1 (давление кислорода 150 мм рт. ст.) в интервале температур 330–380°. В этих условиях окисление осуществляется без заметного периода индукции или автокатализа.

Особенностью окисления исследуемых полимеров является высокая скорость процесса, наблюдающаяся в начальной стадии (в течение первых 1–2 мин). Глубина окисления, при которой заканчивается эта стадия, равна 0,18 моль кислорода на одно мономерное звено, что нельзя объяснить быстрым окислением каких-либо элементов мономерных звеньев. По-видимому, на этой стадии окисляются концевые ацетатные группы  $Cd-O-COCH_3$ . Известно [3], что алифатические группы значительно легче

окисляются молекулярным кислородом, чем ароматические. Окисление на этой стадии сопровождается выделением заметных количеств летучих продуктов. Как видно из рис. 2, кинетические кривые изменения парциального давления кислорода, полученные при удалении летучих продуктов окисления, отличаются от кривых изменения полного давления в системе, полученных без удаления продуктов. В дальнейшем все опыты проводили с удалением летучих продуктов реакции.

По данным газовой хроматографии, летучими продуктами реакции окисления являются вода и двуокись серы ( $\sim 0,03$  моль/моль). Макси-

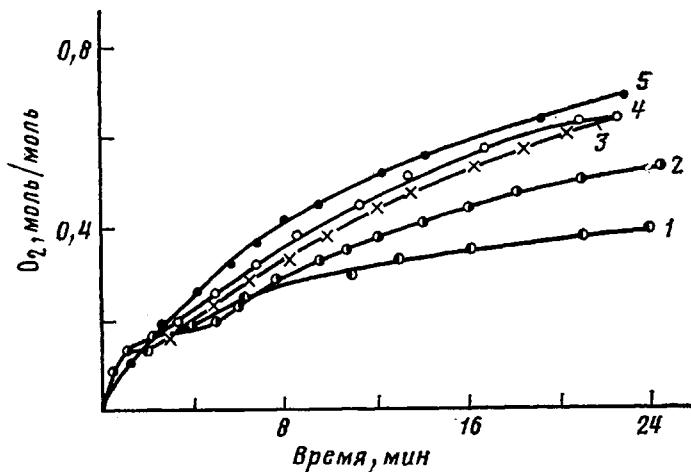


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного кислорода в ходе окисления П-1 от температуры. Здесь и на рис. 3: 1 – 330, 2 – 340, 3 – 360, 4 – 370, 5 – 380°

мальное количество воды, выделяющейся на начальной стадии окисления всех исследуемых полимеров (П-1, П-2 и П-3), составляет  $\sim 0,1$  моль/моль, что примерно соответствует количеству кислорода, поглощенному на первой стадии окисления полимеров. Анализ показывает, что наибольшие количества воды выделяются в первые минуты окисления, затем скорость этого процесса резко падает. Наоборот, скорость выделения сернистого газа автокатализически возрастает в первые 20–30 мин, после чего понижается. Максимальная скорость образования воды в 3 раза превышает максимальную скорость образования сернистого газа. Можно сделать вывод о том, что основным источником воды является окисление концевых ацетатных групп.

Последующие участки кинетических кривых спрямляются в координатах первого порядка по кислороду  $\lg(P_0/P)$  – время (рис. 3). Измеренная в отдельных опытах скорость окисления полимера П-1 линейно зависит от давления кислорода. Все это свидетельствует о том, что реакция протекает по первому порядку по кислороду. Таким образом, процесс может быть описан следующим выражением:

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{V}{mRT} \frac{dP_{O_2}}{dt} = K_{\text{эфф}} P_{O_2},$$

где  $V$  – объем системы,  $m$  – навеска полимера. Отсюда можно найти эффективные константы скорости окисления, отнесенные к различным температурам.

При температурах выше 350° в ходе окисления П-2 и П-3 выделяется металлический кадмий, конденсирующийся на холодных участках с образованием металлического зеркала. Скорость окисления П-2 и П-3 незна-

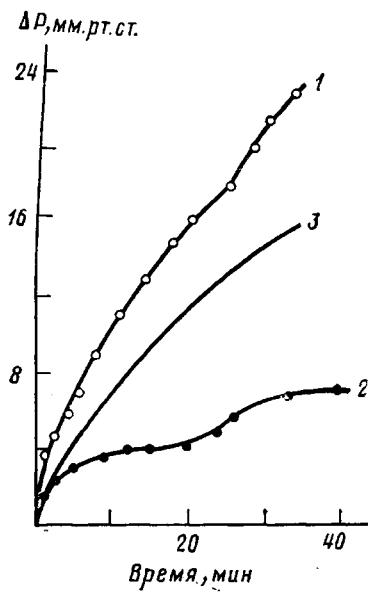


Рис. 2

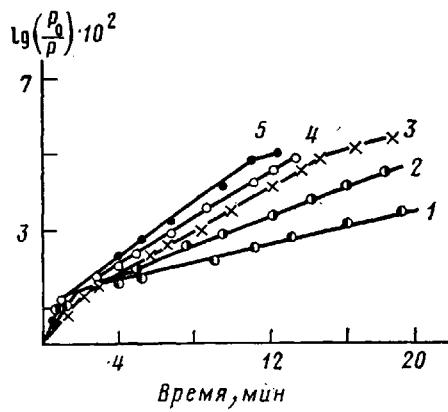
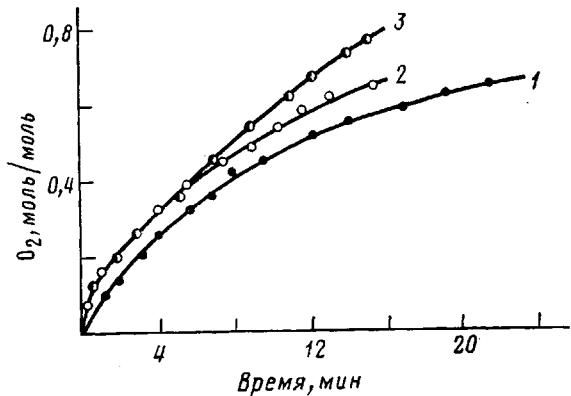


Рис. 3

Рис. 2. Поглощение кислорода полимером П-1 при  $340^\circ$ : 1 – с вымораживанием продуктов деструкции, 2 – без вымораживания, 3 – газовыделение

Рис. 3. Поглощение кислорода в ходе окисления П-1 в координатах  $\lg (P_0/P)$  – время

Рис. 4. Количество поглощенного кислорода в ходе окисления: П-1 (1), П-2 (2) и П-3 (3) при  $380^\circ$ 

чительно отличается от скорости окисления П-1 (рис. 4). Эффективные константы скорости окисления для П-1, П-2 и П-3 при  $380^\circ$  соответственно равны  $1,28 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,53 \cdot 10^{-5}$  и  $1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·торс, т. е. природа мостиковой группы слабо влияет на кинетику окисления изучаемых полимеров; сульфидные мостиковые группы стабильны к окислению и не вносят заметного вклада в процесс поглощения кислорода.

Кривые зависимости эффективных констант скорости окисления полимеров от температуры спрятываются в координатах Аррениуса; эффективные энергии активации равны 79,8, 57,4 и 55,3 кДж/моль для П-1, П-2 и П-3 соответственно.

Методом ИК-спектроскопии наблюдали изменение полос поглощения в области валентных колебаний связей Ph-S ( $1090\text{ см}^{-1}$ ) и C–H *n*-замещенных колец бензола ( $1000\text{ см}^{-1}$ ) [4]. Отношение оптической плотности

полос поглощения связи Ph—S к оптической плотности полос поглощения *пара*-замещенных фениленовых групп уменьшается в ходе окисления, особенно при повышенных температурах. Следовательно, скорость расходования сульфидных групп, связанных с атомом металла, заметно выше скорости расходования фениленовых групп (таблица).

**Отношение оптической плотности полос поглощения связи Ph—S  
и оптической плотности полос поглощения *пара*-замещенных  
фениленовых групп**

Полимер	$D_{1000}/D_{1000}$ при температуре окисления			
	исходный образец	270°	330°	350°
П-1	1,17	1,14	1,09	0,46
П-2	1,25	1,14	1,09	0,96
П-3	1,08	—	1,06	0,74

Таким образом, кадмийсодержащие полиариленсульфиды по устойчивости к действию кислорода не уступают такому термостойкому полимеру, как полифениленсульфид [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гавалян В. Б., Журавлева И. В., Павлова С-С. А. А. с. 722155 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1982, № 30, с. 296.
2. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 5, с. 1121.
3. Серенкова И. А., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 493.
4. Шевлякова Н. П. Тезисы докл. на IX Всесоюзн. конф. молодых ученых. Уфа, 1982, с. 76.
5. Гавалян В. Б., Журавлева И. В., Павлова С-С. А., Неделькин В. И., Сергеев В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2121.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.VIII.1983