

УДК 541.64:542.943

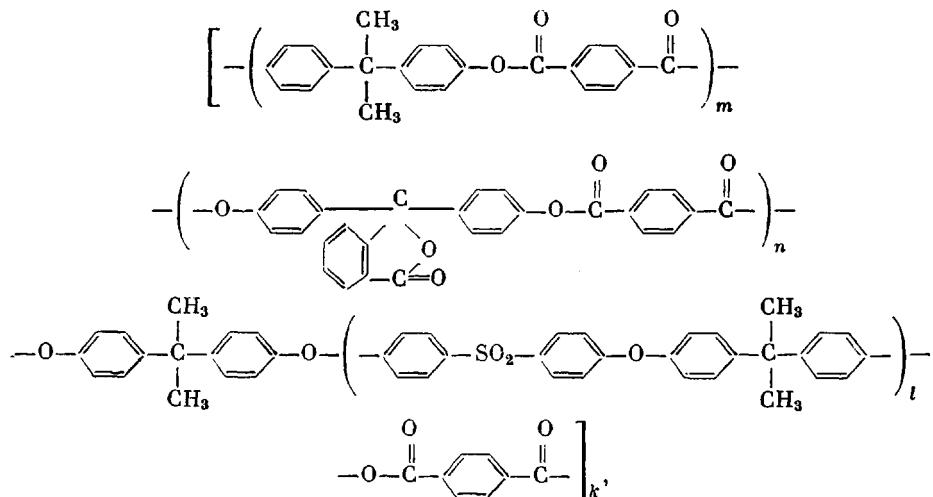
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ

Шелгаев В. Н., Шабаев А. С., Михитаров А. К., Коршак В. В.

Проведено исследование термоокислительного старения ряда полипарилат-полиариленсульфоноксидов, отличающихся содержанием сульфонового блока и строением арилатного фрагмента. Установлено, что скорость старения сополимеров зависит от процентного содержания сульфонового блока и строения арилатной компоненты. Исследована кинетика образования основных продуктов окисления и выявлены особенности образования окислов углерода. Высказаны предположения о механизме термоокислительного старения изученных полимеров.

Известно, что практическое применение полимеров невозможно без детального исследования их поведения при повышенных температурах в различных условиях. Ранее нами [1, 2] была изучена термическая деструкция некоторых полиарилат-полиариленсульфоноксидов (ПАСО).

Настоящая работа посвящена изучению термоокислительного старения ряда ПАСО, имеющих строение



зде для сополимеров 1–3 (таблица) $n=0$, $l=2$; для сополимера 4 $n=m$, $l=10$. Содержание сульфонового фрагмента в сополимере составляло 30, 50, 70 и 7% для ПАСО-1–4 соответственно.

Синтез¹ всех ПАСО осуществлен по методике [1]. При синтезе сополимера 4 в реакционную смесь вводили (в соотношении 1:1) одновременно два бисфенола — дифенилолпропан и фенолфталеин. Приведенная вязкость ПАСО-1—4 составляла 0,5; 0,60; 0,62 и 0,60 дL/g соответственно.

Окисление проводили в приспособлении, обеспечивающем размещение навески полимера (составлявшей ~5 мг), продувку камеры инертным газом, заполнение окислительной камеры кислородом и подачу продуктов окисления в колонку хроматографа.

Деление продуктов окисления осуществляли на колонке длиной 2 м, заполненной молекулярными ситами СаА. Условия хроматографирования: скорость газа-носителя (гелия) 3,6 л/ч, температура термостата колонок 333 К.

¹ Сополимеры и промежуточные соединения синтезированы Т. С. Бориевой.

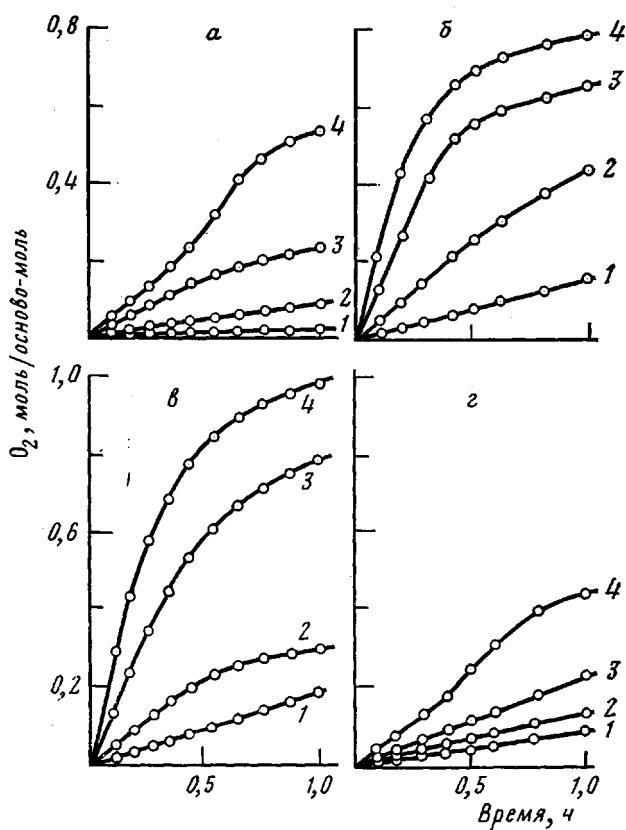


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода ПАСО-1–4 (соответственно а–г) при 598 (1), 623 (2), 648 (3) и 673 К (4)

Термоокислительную деструкцию ПАСО изучали в диапазоне 598–673 К, так как предварительными опытами было установлено, что заметное их окисление начинается при температуре выше 573 К. На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода ПАСО-1–4 в зависимости от времени и температуры термостатирования. Как следует из приведенных данных, характер поглощения кислорода сополимерами значительно меняется в зависимости от процентного содержания сульфонового фрагмента в них и от природы бисфенолов, используемых при синтезе. Общая тенденция — увеличение степени окисления сополимеров при возрастании в их составе процентного содержания сульфонового фрагмента; частичная замена дифенилолпропана на фенолфталеин (при синтезе ПАСО-4) положительно сказывается на термоокислительной устойчивости ПАСО.

Кривые поглощения кислорода были использованы нами для расчета констант скоростей поглощения кислорода (таблица; предварительно было установлено, что начальный период поглощения кислорода для ПАСО подчиняется кинетическому закону первого порядка) и суммарных энергий активации. Для ПАСО-1–4 они оказались равными соответственно

Значения констант скорости поглощения кислорода K_{O_2} при различных температурах окисления полиарплат-полиариленсульфоноксидов

Полимер	$K_{O_2} (\text{ч}^{-1})$ при $T, \text{ К}$			Полимер	$K_{O_2} (\text{ч}^{-1})$ при $T, \text{ К}$		
	623	648	673		623	648	673
ПАСО-1	3,8	13,3	22,2	ПАСО-3	4,9	21,4	46,8
ПАСО-2	13,6	24,1	29,8	ПАСО-4	7,1	9,4	18,4

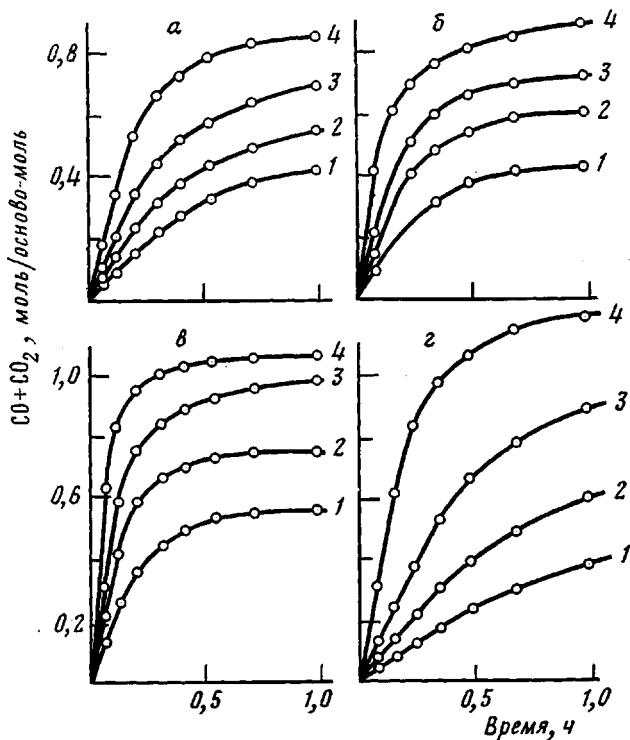


Рис. 2. Кинетические кривые выделения окислов углерода при термоокислительной деструкции ПАСО-1–4 (соответственно а—г) при 598 (1), 623 (2), 648 (3) и 673 К (4)

149,6; 127,6; 115,3 и 95,7 кДж/моль. Значения констант скоростей и величины энергий активации также указывают на влияние состава сополимеров на окислительную устойчивость.

Методом хроматографического анализа было установлено, что основные кислородсодержащие продукты окисления ПАСО-1–4 — окислы углерода и вода. Кроме этих соединений в составе продуктов термоокисления обнаружены метан и водород. С увеличением температуры окисления наблюдается некоторая тенденция к увеличению как метана, так и водорода, однако даже при высоких температурах термостатирования суммарный их выход во всех случаях не превышал 2%. Это свидетельствует о том, что при повышенных температурах параллельно с окислительными процессами протекает и чисто термическая деструкция фрагментов полимерных цепей ПАСО.

На рис. 2 приведены кинетические кривые выделения окислов углерода для сополимеров 1–4. Сравнительный анализ этих кривых и кривых поглощения кислорода (рис. 1) позволил установить, что суммарный выход окислов углерода, выделявшихся при термическом окислении ПАСО, значительно меньше того количества окислов углерода, которое может образоваться, исходя из расчета поглощенного ими кислорода. Расчеты показали, что только на ранних стадиях окисления и при относительно низких температурах термостатирования (до 623 К) количество кислорода, выделившегося в виде основных продуктов окисления, близко к количеству поглощенного кислорода в этих условиях. При более высоких температурах окисления значительная часть поглощенного кислорода связывается полимерами, что приводит к образованию в них различных кислородсодержащих групп. Методом ИК-спектроскопии в области 1800–1700 см⁻¹ нами были обнаружены поглощения, которые отсутствовали в спектрах исходных сополимеров. Характер поглощений указывает на образование в процессе окисления ПАСО различных карбонилсодержащих группировок — альдегидных, кетонных и карбоксильных.

При взаимодействии кислорода с макроцепями окислению подвергаются как изопропиленовые фрагменты, так и ароматические ядра. Однако, как и в работах [3, 4], мы полагаем, что при относительно невысоких температурах (573–623 К), вероятно, окисляются преимущественно метильные группы изопропиленового фрагмента, а при более высоких температурах становится заметен вклад ароматических ядер в окислительные процессы. Определенным подтверждением последнего служит изменение характера кривых поглощения кислорода при повышении температуры окисления, особенно хорошо наблюдаемое для ПАСО-1 (рис. 1, а). Они становятся сходными с кинетическими кривыми поглощения кислорода ароматических полисульфонов [4]. Радикально-цепные процессы окисления как алифатических, так и ароматических фрагментов ПАСО, вероятно, близки к окислению алифатических соединений и включают стадию открытия водорода от метильной группы или ароматического ядра, окисление образующихся радикалов и последующий распад перекисных радикалов, сопровождающийся выделением различных продуктов окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелгаев В. Н., Шабаев А. С., Микитаев А. К. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2315.
2. Микитаев А. К., Шелгаева В. Г., Шабаев А. С., Шелгаев В. Н. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры/Под ред. Коршака В. В., Микитаева А. К. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского гос. ун-та, 1983, с. 50.
3. Дашевская С. С., Акугин М. С., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 353.
4. Дашевская С. С., Шляпников Ю. А., Акугин М. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 10, с. 761.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
14.III.1984

THERMOOXIDATIVE AGEING OF POLYARYLATE-POLYARYLENE SULFONOXIDES

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

Summary

Thermooxidative ageing of some polyarylate-polyarylene sulfonoxides having various content of the sulfon block and various structure of the arylate fragment has been studied. The rate of ageing was found to depend on the content of the sulfon block and the structure of the arylate component. The kinetics of formation of main products of oxidation was studied and the features of formation of carbon oxides were revealed. The assumptions about the mechanism of thermooxidative ageing of polymers under study were made.