

УДК 541.64 : 547.73

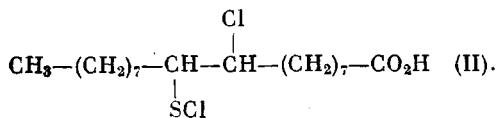
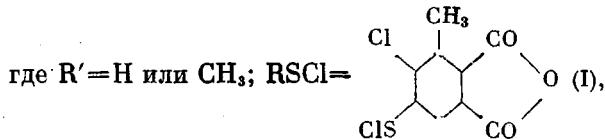
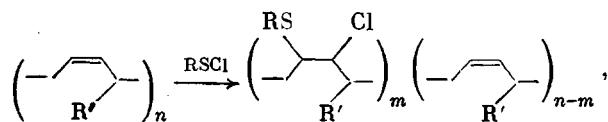
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

*Шамаева З. Г., Монаков Ю. Б., Шакирова А. М.,
Толстиков Г. А.*

Изучено поведение модифицированных эластомеров, содержащих различные функциональные группы в условиях высокотемпературной деструкции в инертной атмосфере и на воздухе. Показано различие в термической устойчивости модифицированных полимеров, обусловленное природой эластомерной матрицы и влиянием функциональных групп в полимерной цепи. Установлено, что введение до 5 мол.% сульфенилхлоридов оказывает стабилизирующее влияние на процесс термической деструкции эластомеров.

Ранее было показано, что взаимодействием каучуков с сульфенилхлоридами могут быть получены модифицированные полимеры с различными функциональными группами [1, 2]. Сульфенилхлориды, фрагментарно входящие в полимерную цепь, существенно изменяют свойства полидиенов: понижается хладотекучесть полибутадиена, увеличивается адгезионная прочность полипиперилена. Возможность использования и переработки модифицированных полимеров делает актуальной задачу исследования их термической и термоокислительной устойчивости.

В настоящей работе приведены результаты исследования термостабильности 1,4-*цис*-полипиперилена (ППР) и 1,4-*цис*-полибутадиена (ПБ), модифицированных сульфенилхлоридами RSCl типа I или II, полученными на основе 3-метилтетрагидрофталевого ангидрида и олеиновой кислоты:



В качестве исходных эластомерных матриц использовали ПБ ($M_w = 3,5 \cdot 10^5$, $M_n = 1,1 \cdot 10^5$, содержание 1,4-*цис*-звеньев 89%) и 1,4-*цис*-ППР ($M_w = 1,04 \cdot 10^5$, $M_n = 1,28 \cdot 10^4$, содержание 1,4-*цис*-звеньев 74%, 1,2-звеньев – 26%). Сульфенилхлориды получали взаимодействием двуххлористой серы с 3-метилтетрагидрофталевым ангидридом и с олеиновой кислотой в хлористом метилене при 238 К [2]. Свежеприготовленные сульфенилхлориды вводили в толуольный раствор полимера и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. После окончания реакции полимер высаживали в этанол и сушили. В работе использовали модифицированные полидиены с содержанием функциональных групп от 1 до 70 мол.%.

О присоединении сульфенилхлоридов к полимерной матрице судили по наличию полос поглощения в ИК-спектрах полимеров при 1785 и 1865 cm^{-1} , характерных для карбоксильных групп. Количественный состав модифицированных полимеров определяли по содержанию серы и хлора [3], а также по ненасыщенности конечных продуктов, найденной озонометрическим методом на приборе АДС-2 и бромхлорированием [4]. Термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин, в атмосфере азота и на воздухе.

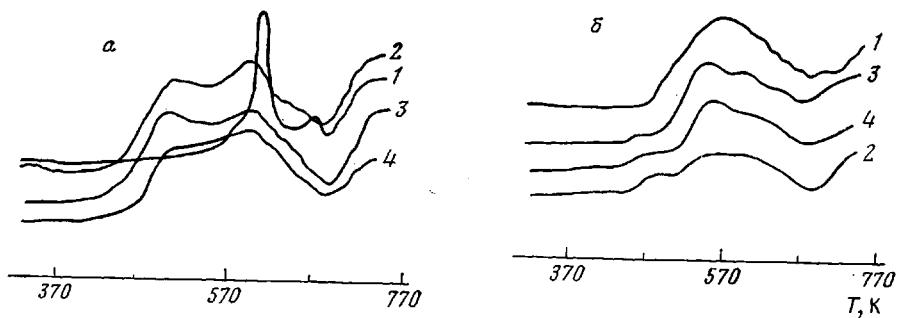


Рис. 1. Кривые ДТА образцов ПБ (а) и ППР (б): 1 – исходные полимеры, 2 – модифицированные I, 3, 4 – модифицированные II в атмосфере воздуха (3) и азота (4)

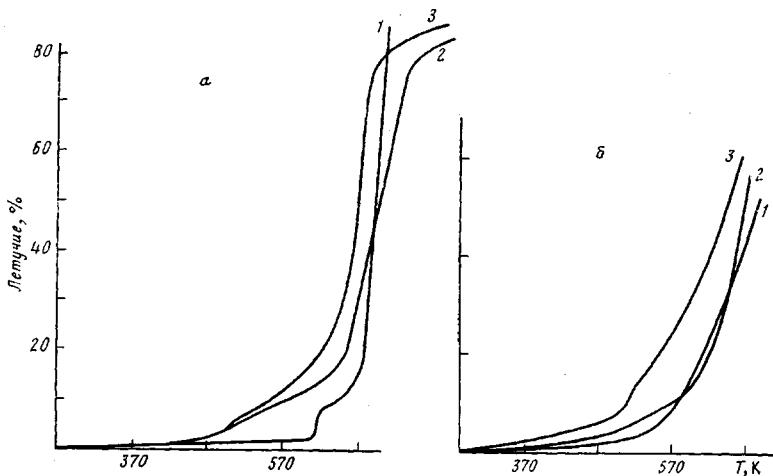


Рис. 2. Относительная стабильность образцов ПБ (а) и ППР (б): 1 – исходные; 2, 3 – модифицированные I (2) и II (3)

Для определения летучих продуктов деструкции навеску полимера помещали в кварцевую трубку и нагревали. Выделяющийся газ вытесняли аргоном и переносили в поглотительный раствор NaOH, который затем титровали соответствующим раствором в зависимости от вида выделенного газа. Так, по методикам [5, 6] были количественно определены HCl, Cl₂, H₂S и другие серосодержащие соединения.

Углеродсодержащие соединения в газообразных продуктах пиролиза определяли методом идентификации на хроматографе ХРОМ-5 согласно методике, описанной в работе [7].

Термическая устойчивость галогенсодержащих полимеров во многом определяется участием в термоокислительных процессах [8]. Поэтому вначале была исследована термическая стабильность ППР и ПБ, модифицированных I и II, на воздухе и в инертной атмосфере.

Оказалось, что кривые ДТА, полученные для образцов, снятых в различных условиях, являются практически идентичными (рис. 1). Отсутствие заметного влияния кислорода в молекулярной форме на процесс деструкции проявляется независимо от природы сульфенилхлорида, введенного в полимерную цепь. По-видимому, в модифицированных сульфенилхлоридами полидиенах оказывается ингибирующее действие сульфидной серы, в результате чего вклад окислительной деструкции в общий процесс деструкции незначителен.

Из данных ДТА видно, что процессы разложения модифицированного ПБ, в отличие от исходного, происходят как бы в три этапа. Интенсивное выделение летучих наблюдается при нагревании до 620–670 K; при 80%-ной потере веса происходит стабилизация процесса деструкции (рис. 2).

Полибутадиен, модифицированный I, после первого этапа деструкции при 540–550 K представляет собой сшитый продукт, не содержащий хлора (табл. 1). Анализ летучих компонентов, полученных при термостатировании полимера в течение 2 ч при данной температуре, показал преобладающее содержание HCl (до 88% от общего количества летучих), а также незначительные количества серосодержащих компонентов. Исходя из этого, можно сделать вывод, что деструкция полимера на первой стадии разложения вызвана в основном процессами внутри- и межмолекулярного дегидрохлорирования.

Отсутствие хлора в составе полимера, подвергнутого термообработке при 550 K, указывает на протекание процесса дегидрохлорирования как в цепи, так и в ангидридных фрагментах.

На второй стадии процесса разложения при нагревании до 620 К происходит разрыв связи углерод–гетероатом и выделение серосодержащих летучих компонентов, в основном H_2S . Циклизации полимера в модифицированном ПБ из-за образования трехмерной структуры не происходит.

Повышение температуры выше 620–640 К на третьей стадии приводит к разрыву связей углерод – углерод в основной цепи по закону случая, поскольку первичный термический распад связи носит вероятностный характер. Анализ летучих компонентов, выделяющихся при деструкции модифицированного ПБ в указанном интервале температур, показывает, что, как и в исходном ПБ, продуктами пиролиза являются в основном мономер, бутен, пропан и пропилен.

Деструкция ПБ, модифицированного II, несколько отличается от деструкции ПБ, содержащего I, несмотря на аналогичный характер изменения кривой ДТА (рис. 1, а, кривая 3). В карбоксилсодержащем ПБ на первой стадии термического разложения эlimинирование HCl из полимера понижается по сравнению с ПБ, модифицированным I. Полимер, подвергнутый термообработке, сохраняет до 30% от исходного количества хлора. Наряду с отщеплением HCl на первой стадии деструкции начинается разрыв связей углерод – сера, приводящий к отрыву полярных фрагментов и выделению серы в количестве до 50% от исходного в виде серосодержащих летучих. После нагревания из полимера было выделено лишь 5% золь-фракции; основная масса представляет собой сшитый продукт.

С ростом температуры до 620 К выделение летучих продуктов возрастает незначительно, глубина эlimинирования HCl из полимера достигает 80%, содержание серы в полимере понижается до 40% от исходного количества.

При рассмотрении влияния структуры полимерной матрицы на термическую устойчивость полимеров, содержащих одни и те же функциональные группы (рис. 1, б), видно, что в модифицированном ППР, несмотря на наличие в полимерной цепи третичного атома углерода, понижающего устойчивость полимера к окислительной деструкции, процессы развиваются одинаково в атмосфере воздуха и в азоте.

Основная доля летучих компонентов выделяется при нагревании до 670 К; при потере 80–85% веса образца скорость деструкции приближается к нулю (рис. 2, б).

В ППР, содержащем ангидридные фрагменты I, в отличие от ПБ, модифицированного аналогичными функциональными группами, эlimинирование HCl на первой стадии разложения не завершается полностью; в полимере после термообработки остается до 24% от исходного количества хлора (табл. 2). Полное дегидрохлорирование происходит на второй стадии при 630–640 К. В ППР разрыва связей углерод – сера и выделения серосодержащих летучих компонентов не наблюдается.

Аналогичные результаты получены при термическом разложении 1,4-цикло-ППР, модифицированного 9-хлор-10-сульфенхлористеариновой

Таблица 1
Влияние температуры на состав модифицированного ПБ *,
содержащего различные функциональные группы

T, K	Найдено, %			Содержание гель-фракций, %	Найдено, %			Содержание гель-фракций, %
	C	S	Cl		C	S	Cl	
	ПБ, модифицированный I **				ПБ, модифицированный II ***			
298	81,9	2,2	3,4	85,0	80,2	5,3	2,8	68,0
553	83,3	2,2	Следы	98,0	81,2	2,6	0,7	99,1
623	84,1	1,5	–	99,5	84,1	2,3	0,5	99,9

* ПБ содержит 3% модифицированных звеньев.

** $[\eta] = 0,93 \text{ дL/g}$ (298 K, толуол); индекс набухания 18,3%.

*** $[\eta] = 1,30 \text{ дL/g}$ (298 K, толуол); индекс набухания 30,0%.

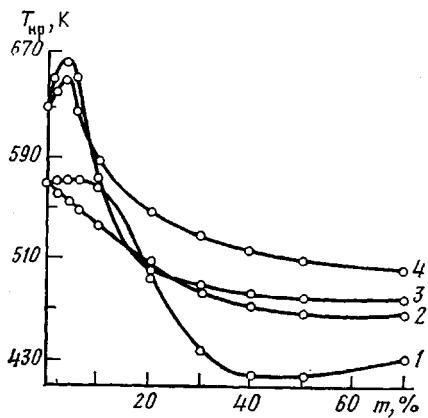
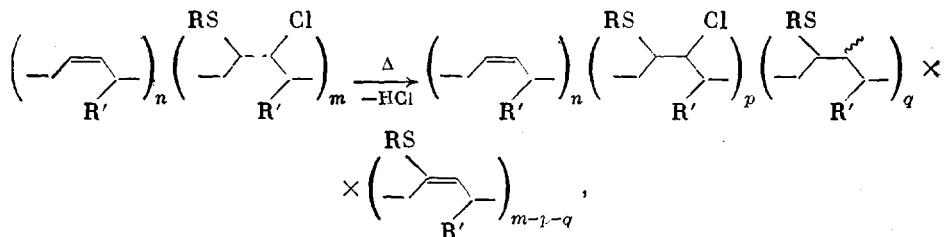


Рис. 3. Зависимость T_{np} образцов от содержания в полимерной цепи модифицированных звеньев m : 1, 3 – ППР и ПБ, модифицированные I; 2, 4 – ППР и ПБ, модифицированные II

кислотой; процесс дегидрохлорирования заканчивается при 640 К и содержание серы в полимере не изменяется с повышением температуры нагревания. ППР, модифицированный I и II, уже после первой стадии нагревания теряет растворимость, что свидетельствует об образовании поперечных сшивок.

Согласно результатам, полученным при исследовании модифицированных ПБ и ППР, на первых стадиях пиролиза в обоих случаях вследствие дегидрохлорирования происходит образование двойных связей и спивка цепей, приводящая к некоторой стабилизации полимера



где $\text{R}'=\text{H}$ или CH_3 .

Кроме того, в ППР наличие метильной группы в β -положении препятствует разрыву полимерной цепи по связи углерод – сера.

Сравнение термической стабильности ПБ с различной концентрацией функциональных групп в полимерной цепи показывает, что термостабильность максимальна при содержании ~ 3 мол. % модификатора в полимере (рис. 3). Повышение содержания функциональных групп в полимерной цепи выше 5 мол. % приводит к возрастанию эффекта соседних групп ближнего порядка, в результате процесс термического дегидрохлорирования усиливается.

Таблица 2

Влияние температуры на состав модифицированного ППР *, содержащего различные функциональные группы

T, K	Найдено, %			Содержание гель-фракции, %	Найдено, %			Содержание гель-фракции, %
	C	S	Cl		C	S	Cl	
	ППР, модифицированный I **				ППР, модифицированный II ***			
298	81,2	1,1	3,6	28,7	80,1	2,2	4,5	52,3
553	81,0	1,2	0,8	99,9	81,2	2,1	1,3	99,0
623	80,1	1,2	Следы	99,8	83,3	1,9	–	99,0

* ППР содержит 5% модифицированных звеньев.

** $[\eta]=0,74 \text{ дL/g}$ (298 К, толуол), индекс набухания 55,8%.

*** $[\eta]=0,38 \text{ дL/g}$ (298 К, толуол), индекс набухания 22,0%.

В модифицированном ППР в отличие от модифицированного ПБ повышение термостабильности при низких (до 5 мол. %) концентрациях модификатора не происходит. Температура, соответствующая 10%-ной убыли веса образца, изменяется более монотонно и понижается при высоких концентрациях сульфенилхлорида.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в модифицированных полиидиенах повышается устойчивость к термоокислительной деструкции. Распад модифицированного ПБ при термической деструкции обусловлен статистическим элиминированием HCl, отщеплением полярных фрагментов за счет разрыва связи углерод — сера и на последней стадии разложения — разрывом углерод — углеродной связи в основной цепи полимера. В отличие от ПБ в модифицированном ППР полярные фрагменты более устойчивы и разрыв связей углерод — сера происходит при нагревании выше 650 К. Показано, что введение сульфенилхлоридов до 5 мол. % оказывает стабилизирующее влияние на процесс термической деструкции эластомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buchan C. M., Gammon G. G., Chisti S. A. *Macromol. Chem.*, 1978, v. 179, № 6, p. 1409.
2. Монаков Ю. Б., Шамаева З. Г., Берг А. А., Толстиков Г. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 2, с. 408.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967, с. 101.
4. Sharma I. P., Awasthy A. K., Shukla V. K. *Mikrochim. acta*, 1972, B. 1, № 4, S. 522.
5. Paulik I., Paulik F. *Thermochim. Acta*, 1972, v. 4, № 1, p. 189.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969, с. 998.
7. Уэнделандт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, с. 330.
8. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 175.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1984

STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF ELASTOMERS MODIFIED WITH SULFENYL CHLORIDES

Shamaeva Z. G., Monakov Yu. B., Shakirova A. M., Tolstikov G. A.

Summary

The behaviour of modified elastomers containing various functional groups in conditions of high-temperature degradation in the inert medium and in the air has been studied. The difference in thermal stability of modified polymers related with various nature of the elastomer matrix and with the effect of functional groups in the polymer chain was shown. The stabilizing action of sulfenyl chlorides (up to 5 mol %) on the thermal degradation of elastomers was established.