

УДК 541.64:536.4

Е. Чаушеску, В. В. Коршак<sup>1</sup>, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова,  
Т. Н. Балыкова, П. В. Петровский, М. Корчевей, Ф. Таран,  
М. Кипарэ

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Изучена термическая деструкция в вакууме при 125–260° ряда линейных и структурированных гомо- и сополисульфидных эластомеров на основе *бис*-(2-хлорэтил)формала. Идентифицированы и количественно определены основные продукты разложения эластомеров. Первой стадией разложения полимеров является разрыв S–S-связей, приводящих к образованию циклических серосодержащих соединений. Предложена схема термического распада, подтвержденная данными ЯМР-, ЭПР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Установлена зависимость термостойкости от строения элементарного звена эластомера.

Алифатические полисульфидные эластомеры применяют в качестве синтетических каучуков специального назначения. Они обладают высокой стойкостью ко многим химически агрессивным средам и низкой скоростью старения под действием внешних факторов. Поэтому представлялось интересным подробно исследовать термические свойства полисульфидов (ПСУ), синтезированных методом суспензионной поликонденсации соответствующих дихлорпроизводных с ПСУ-Na [1].

Строение исследованных ПСУ представлено в табл. 1.

Термическую деструкцию ПСУ изучали в вакууме  $10^{-3}$  мм рт.ст. в интервале 125–260° в течение 1 ч нагревания при каждой температуре в замкнутой системе объемом 0,08 л, снабженной ртутным манометром и краном, позволяющим отбирать пробу газа в процессе опыта для анализа газообразных продуктов деструкции на хроматографе.

Газообразные продукты деструкции определяли на хроматографе ЛХМ-8Д. Для анализа CO<sub>2</sub>, COS, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> использовали колонку длиной 1 м,  $d=0,3$  см, наполненную порпаком Q, температура 70°, газ-носитель гелий, СО определяли на колонке с активированным углем при комнатной температуре.

ИК-спектры газовой фазы снимали в специальной кювете на спектрометре UR-10 в области 400–3700 см<sup>-1</sup>.

Масс-спектры жидких и твердых продуктов деструкции определяли на масс-спектрометре AEI MS-30 с использованием прямого ввода образца в источник ионов и ступенчатого подъема температуры пиролитической ячейки до 250°. Ионизирующее излучение 70 В, температура ионизационной камеры 250°.

ЭПР-спектры продуктов деструкции регистрировали на приборе IES-ME-3х.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H жидких и твердых продуктов деструкции полисульфидных эластомеров снимали в сероуглероде на спектрометре «Brüker» WP200SI с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана.

Проведенные исследования показали, что разложение ПСУ начинается при низких температурах (рис. 1). Так, уже при 160° потери в весе составляют 16,0; 11,5; 14,3; 6,8 вес.% для материалов I, II, III и IV соответственно, а при 250° полимеры распадаются на 80–90% (рис. 1, табл. 2).

## Структура исследованных полисульфидов

Полимер	Структура *	Состав, мол. %
I	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}^{**}-$	100
II	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$   S-S-	96 4
III	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$	50
IV	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$ $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$	50 80 20

\* Концевые группы — OH [1].

\*\*  $M_w = 1 \cdot 10^5$ .

Таблица 2

## Состав низкомолекулярных продуктов деструкции полисульфидов

Полимер	Температура деструкции, °C	Общие потери в весе, вес. %	Количество жидких и твердых, вес. %	Количество газообразных, вес. %	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль			
					C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	сумма окислов углерода
I	150	11,25	11,25	—	—	—	—	—
	160	16,10	16,10	—	—	—	—	
	185	43,90	43,90	—	Следы	—	—	—
	210	74,70	74,72	0,08	0,01	—	—	—
	225	86,50	83,41	3,09	0,01	0,06	—	0,05
	235	90,30	95,69	4,61	0,02	0,13	Следы	0,05
	250	93,20	86,78	6,42	0,02	0,21	0,01	0,05
	260	93,80	83,24	10,56	0,02	0,43	0,01	0,05
II	150	9,90	9,90	—	—	—	—	—
	160	10,55	10,55	—	—	—	—	—
	185	22,60	22,60	—	—	Следы	—	—
	210	45,50	44,52	0,98	Следы	0,05	Следы	—
	225	63,00	59,81	3,19	0,02	0,12	0,01	0,01
	235	75,10	68,92	6,18	0,02	0,20	0,02	0,04
	250	85,60	84,90	10,70	0,03	0,34	0,02	0,09
	260	86,30	74,50	11,80	0,03	0,39	0,02	0,09
III	150	7,50	7,50	—	—	—	—	—
	160	14,30	14,30	—	—	—	—	—
	185	38,14	38,14	—	—	Следы	—	—
	210	59,50	57,31	2,19	0,01	0,08	—	—
	225	73,40	69,21	4,19	0,03	0,13	—	Следы
	235	83,00	75,13	7,87	0,04	0,25	Следы	Следы
	250	89,45	77,46	11,99	0,07	0,37	0,02	0,01
	260	90,10	73,43	16,67	0,09	0,53	0,02	0,02
IV	150	4,20	4,20	—	—	—	—	—
	160	6,90	6,90	—	—	—	—	—
	185	14,55	14,55	—	—	Следы	—	—
	210	35,30	33,36	1,94	Следы	0,10	—	—
	225	46,00	39,31	6,69	Следы	0,35	—	Следы
	235	62,50	51,46	11,04	0,01	0,55	—	Следы
	250	70,56	52,30	18,26	0,01	0,85	0,01	0,04
	260	70,80	48,86	21,94	0,01	1,04	0,01	0,03

Анализ данных показал, что наибольшей термостойкостью обладает полимер IV, содержащий в своей структуре ароматические фрагменты, а наименьшей — линейный ПСУ I.

Основную долю продуктов деструкции исследованных полимеров сос-

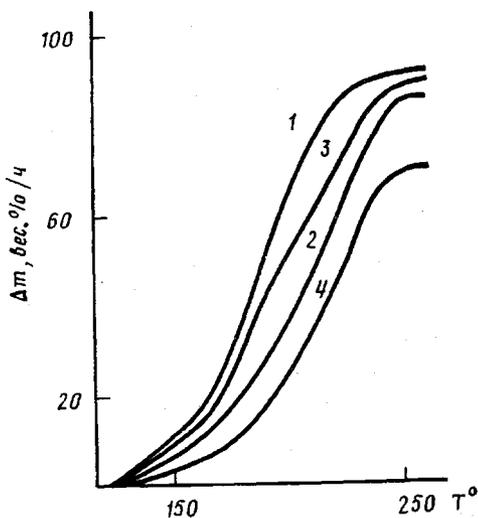


Рис. 1

Рис. 1. Глубина разложения (потеря в весе  $\Delta m$ ) при термической деструкции ПСУ I (1), II (2), III (3) и IV (4)

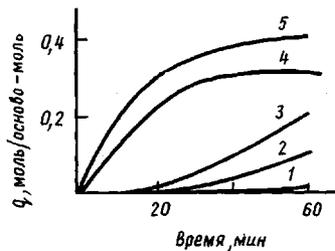


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые выделения сероводорода при термической деструкции ПСУ I. Здесь и на рис. 3  $T=210$  (1), 225 (2), 235 (3), 250 (4) и 260° (5)

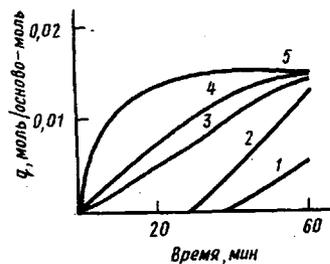


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые выделения этилена при термической деструкции ПСУ I

твляють жидкие и твердые низкомолекулярные соединения, состав которых частично идентифицирован методом масс-спектрометрии.

Поскольку одинаковыми и преобладающими в структуре всех ПСУ являются фрагменты, повторяющие элементарное звено полимера I, наиболее подробно был исследован именно этот полимер. Были сняты масс-спектры жидких и твердых продуктов деструкции полимера I, а также соединений, находящихся в условиях эксперимента в парообразном состоянии и сконденсированных в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

В масс-спектрах жидких продуктов найдены олигомерные соединения, составляющие 2-3 элементарных звена, а также соединения с массами 166, 122, 92, которым можно приписать структуры, указанные в табл. 3.

В масс-спектрах сконденсированной в жидком азоте фракции преобладают вещества с массовыми числами 45, 60, 92 (табл. 3). Кроме того, в масс-спектрах обеих фракций присутствуют массы 32 и 64, что соответ-

Таблица 3

Возможные структуры соединений, соответствующих массовым числам продуктов деструкции полисульфидных эластомеров

Массовое число	Возможные структуры продуктов деструкции полисульфидов	Массовое число	Возможные структуры продуктов деструкции полисульфидов
166	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{S} \end{array}$	92	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2, \text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
122	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{S} \end{array}$	60	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	45	$\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O},$
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ \text{H}_2\text{CCH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		

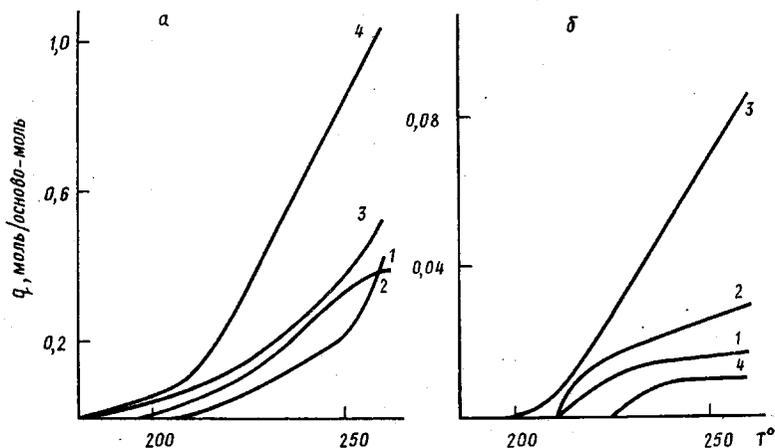


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость количества сероводорода (а) и этилена (б), образующихся при термической деструкции ПСУ I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Рис. 5. Зависимость концентрации свободных радикалов от времени нагревания при 257° для ПСУ I (1) и III (2)

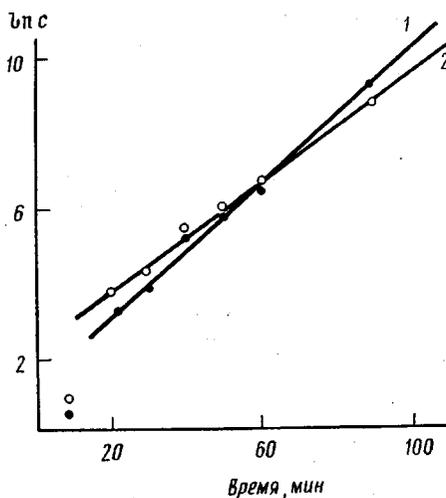


Рис. 5

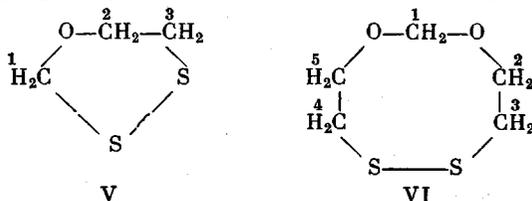
ует ионной и молекулярной сере, а также массовые пики 30 и 18, которые можно приписать формальдегиду и воде.

Наличие в продуктах термоллиза полимера I при 250° ацетальдегида и формальдегида было подтверждено ИК-спектрами газообразной фракции.

В спектрах присутствуют полосы поглощения в области 1740  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям СО-группы и дуплет в области 2900 и 2720  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий деформационным колебаниям СН-связей [2, 3].

Некоторым массовым пикам (табл. 3) можно приписать несколько альтернативных структур. Однако, основываясь на данных работ [4, 5], в которых указывается на легкость образования циклических структур при распаде полимеров аналогичного строения, полагаем, что и в нашем случае образуются соответствующие циклические соединения.

Например, методом ЯМР  $^1\text{H}$  твердых и жидких продуктов деструкции ПСУ при 250° было установлено, что в реакционной смеси в эквимольных соотношениях присутствуют соединения V и VI следующего строения:



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения V ( $\delta$ , м.д.): 4,631 с, 2H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ; 3,956 т, 2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ,  $^3\text{I}_{\text{HH}}=6,0$  Гц; 2,942 т, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $^3\text{I}_{\text{HH}}=6,0$  Гц.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения VI ( $\delta$ , м.д.): 4,547 с, 2H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ; 3,963 м.уш. 4H,  $\text{C}^2\text{H}_2$  и  $\text{C}^3\text{H}_2$ ; 2,871, т. 4H,  $\text{C}^3\text{H}_2$  и  $\text{C}^4\text{H}_2$ ,  $^3\text{I}_{\text{HH}}=5,2$  Гц.

Среди газообразных продуктов деструкции в большем количестве присутствует сероводород (табл. 2). Помимо  $\text{H}_2\text{S}$  были обнаружены этилен, а также незначительные количества кислородсодержащих газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$ . По всей вероятности, образование  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{COS}$  связано с разложением кислородсодержащих примесей, образующихся в процессе синтеза. Аналогичные предположения были высказаны авторами работы [3], в которой образование  $\text{CO}_2$  замечено при деструкции в вакууме полиэтиленсульфида.

В пользу этого предположения свидетельствуют данные табл. 2, из которых следует, что количество кислородсодержащих соединений во всем исследованном диапазоне температур не меняется. При этом следует отметить, что наибольшее количество окислов углерода образуется при термоллизе шитого полимера II (табл. 2).

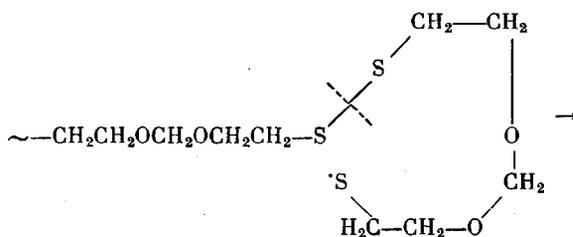
Исследование кинетических закономерностей выделения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  в процессе разложения ПСУ (I–IV) показало, что в области 210–235° их образование протекает с индукционным периодом. В качестве примера приведены кинетические кривые выделения  $\text{H}_2\text{S}$  (рис. 2) и  $\text{C}_2\text{H}_4$  (рис. 3) при разложении полимера I.

Анализ кинетических данных позволяет предположить, что первичным актом деструкции таких соединений, по-видимому, является гомолитический разрыв по закону случая S–S-связей с образованием радикалов различной длины, дальнейшее разложение которых приводит к образованию газообразных, жидких и твердых продуктов.

Экспериментально установлено, что наибольшее количество сероводорода образуется при термоллизе сополимера IV (рис. 4, а), хотя энергии активации образования  $\text{H}_2\text{S}$  всех полимеров, вычисленные из графика в координатах Аррениуса, практически одинаковы и составляют 121, 109, 96, 96 кДж/моль для полимеров I, II, III и IV соответственно. Это обстоятельство, по всей вероятности, связано с более высокой термостойкостью полимера IV. В полимерах I–III легче происходит фрагментация основной цепи, при этом фрагменты, содержащие в своей структуре серу, легко удаляются из сферы нагревания, в то время как в ПСУ IV глубже проходят вторичные реакции, приводящие к образованию  $\text{H}_2\text{S}$ . Наибольшее количество этилена найдено в продуктах деструкции полимера III (рис. 4, б).

Масс-спектрометрические исследования продуктов разложения ПСУ I, III и IV показали, что набор продуктов деструкции для всех исследованных полимеров одинаков. Однако в полимере I преобладают соединения с массами 122, 166, в то время как в ПСУ III и IV больше содержится соединений с массами 92, 45 и 60. Это обстоятельство, по-видимому, связано с уменьшением в структуре сополимеров III и IV фрагментов  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$ , которые приводят к образованию в основном соединений с массами 166 и 122. Интенсивность массы 166 уменьшается с повышением температуры деструкции.

Анализ экспериментальных, а также литературных данных позволил предположить следующую схему термораспада алифатических ПСУ. В области относительно низких температур ( $<150^\circ$ ) происходит разрыв S–S-связей с образованием девятичленных макроциклов по схеме





## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чаушеску Е. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений. М., 1983. С. 179.
2. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 220.
3. Catsiff E. H., Grillis M. N., Gorban R. H. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 3. P. 1271.
4. Dachselt E. // Thioplaste. Leipzig, 1971. P. 89.
5. Bertozzi E. R. // Rubber Chem. and Technol. 1968. V. 41. № 1. P. 114.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
28.04.88

Научно-исследовательский институт  
химии, Бухарест, СРР

Национальный Совет по науке и технологии,  
Бухарест, СРР

Институт физики и технологии  
материалов, Бухарест, СРР

E. Chaushesku, V. V. Korshak, S.-S. A. Pavlova, P. N. Gribkova,  
T. N. Balykova, P. V. Petrovskii, M. Korchevei, F. Taran, M. Kipare

### FEATURES OF THERMAL DEGRADATION OF ALIPHATIC POLYSULFIDE RUBBERS

#### Summary

Thermal degradation in vacuum at 125–260° of linear and structurized homo- and copolysulfide rubbers on the basis of *bis*-(2-chlorethyl)formal has been studied. Main products of degradation of rubbers were identified and quantitatively determined. The rupture of –S–S– bonds resulting in formation of cyclic sulfur-containing compounds was shown to be the first stage of degradation. The proposed scheme of thermal decay was confirmed by NMR- ESR- and IR-spectroscopy and mass-spectrometry data. The dependence of thermal stability on the structure of the elementary unit was found.