

УДК 541(64+127):547.56

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕНОЛЯТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1998 г. Б. А. Комаров*, А. В. Горшков**, Н. Н. Филатова**, Т. А. Анискина*,
В. В. Евреинов**, Б. А. Розенберг*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 18.02.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

Исследована кинетика деструкции полиэфирсульфона на основе дигалоиддифенилсульфона и дифенилолпропана под действием фенолятов щелочных металлов в ДМАА при 200°C в инертной атмосфере. Природа щелочного металла практически не влияет на скорость деструкции. Обнаружено явление двойственной реакционной способности активных центров деструкции – сульфофероксианионов, способных в полярных средах превращаться в неактивную форму хиноидной структуры. Наличие указанной побочной реакции приводит к ограничению выхода циклических олигомеров – целевых продуктов реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Среди жесткоцепных термопластов все большее распространение в технике получают полиэфирсульфоны (ПЭС) [1–5], способные к катализитической деструкции основной цепи [6, 7]. Это позволяет утилизировать отходы материалов на их основе и получать олигомеры с концевыми реакционноспособными группами или макроциклы.

Деструкция гетероцепных полимеров аналогично процессам поликонденсации и полимеризации [8] может сопровождаться образованием макрогетероциклов по механизму внутримолекулярной передачи цепи с разрывом [4]. Равновесная концентрация макрогетероциклов может быть оценена на основе расчета изменения энтропии при переходе цикл–линейная макромолекула [8]. Для наименьшего размера цикла ПЭС на основе дихлордифенилсульфона (ДХДФС) и дифенилолпропана (ДФП) при эффективной длине связи 3×10^{-8} см равновесная концентрация макрогетероциклов составляет 10.2 г/л. Это означает, что при $[ПЭС] < 10.2$ г/л весь деструктируемый полимер при отсутствии побочных реакций должен превращаться в циклические продукты.

В настоящей статье представлены результаты исследования кинетики и механизма деструкции ПЭС, а также анализа возможности получения макрогетероциклов путем деструкции полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный гранулированный ПЭС марки ПСФ-150 ($\bar{M}_w = 51.5 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.8$), переосажденный из 12%-ного раствора в ТГФ дистиллированной водой и высушенный при остаточном давлении 6.7 Н/м² при 60°C в течение 2–3 ч. Растворители дополнительно сушили и перегоняли в вакууме в токе аргона.

Феноляты Li, Na и Cs получали в среде диоксана при двукратном избытке фенола. После полного растворения щелочного металла (Li – при кипячении реакционной смеси, Na и Cs – при комнатной температуре и порционном добавлении раствора фенола) образующийся фенолят промывали сухим диоксаном и сушили при 6.7 Н/м². Аналогично синтезировали дифеноляты щелочных металлов дифенилолпропана.

ГПХ-анализ олигомеров ПЭС проводили на приборе "Waters". Наполнитель в колонке PL-gel 10², Microgel 10³, 10⁴; элюент – свежеперегнанный хлороформ, скорость элюирования 1 мл/мин, проба 10 мкл. Детектирование осуществляли с помощью УФ-детектора на длине волны 254 нм.

РТФ олигомеров ПЭС изучали методом жидкостной хроматографии в критическом режиме на приборе "Waters". Критический режим разделения реализован на силикагеле Zorbax Sil при использовании в качестве элюента смеси хлороформа, содержащего 0.5 мас. % этилового спирта, с гептаном (20 об. %) в температурном диапазоне 30–45°C. Найденные условия позволяют определять РТФ

Таблица 1. Молекулярные характеристики и фракционный состав образцов ПЭС (18.85 г/л), деструктированных в среде ДМАА при 200°C под действием фенольята натрия (7.19×10^{-3} моль/л)

Образец	Время, ч	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{P}_w	Состав, мас. %		
						без-ОН	моно-ОН	би-ОН
1	55	10300	5760	1.79	23.3	30.2	35.9	33.9
2	75	6400	4000	1.61	14.5	35.2	35.6	29.2
3	165	2800	2050	1.38	6.3	31.0	41.7	27.3
4	0	51500	18300	2.81	116.5	31.5	48.1	20.4

олигомеров ПЭС в течение ~15 мин. Размер пор адсорбента ≤ 80 Å, что меньше размера клубков ПЭС с $\bar{M}_n \leq 1.8 \times 10^4$. По ходу деструкции размер макромолекул уменьшается и становится меньше размера пор. Для макромолекул, имеющих на концах две полярные концевые группы (например, фенольные), характерно появление разделения по размерам, отражающее пространственную корреляцию в расположении концов цепи. Следовательно, начиная с некоторой глубины деструкции, критическая хроматограмма позволяет судить об изменении ММР фракции макромолекул с двумя полярными концевыми группами.

Кинетику деструкции ПЭС изучали с помощью специально сконструированного стеклянного вискозиметра замкнутого типа, снабженного капилляром длиной 100 и диаметром ≥ 0.6 мм. По растворимости ПЭС, термической и гидролитической устойчивости в качестве среды для деструкции ПЭС при 200°C наиболее пригодным оказался ДМАА, для которого равновесная концентрация макрогетероциклов равна 1.08 мас. %.

Известна [5] зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от средневесовой молекулярной массы ПЭС для растворов в хлороформе при 25°C (уравнение Марка–Куна–Хаувинка)

$$\ln[\eta] = 8.84 + 0.75 \ln \bar{M}_w \quad (1)$$

Для определения \bar{M}_w в качестве растворителя можно использовать ДМАА, в котором проводили реакцию: зависимость η/c от концентрации полимера хорошо трансформируется в прямую линию [9], а найденные значения $[\eta]$ подчиняются уравнению (1) в диапазоне $6 \leq \bar{P}_w \leq 116$ [10].

Для удобства оценки изменения \bar{P}_w ПЭС в ходе деструкции сделаем следующие преобразования. Представим уравнение Марка–Куна–Хаувинка в виде

$$\tau_p = \tau_0 \{ 1 + 10^{-2} G k \bar{M}_w^{-\alpha} \}, \quad (2)$$

где τ_p и τ_0 – время истечения рабочего раствора по ходу деструкции и растворителя соответственно, G – навеска полимера (г/100 мл растворителя). Выразив время истечения в начале τ_n и в конце τ_∞ процесса деструкции по выражению (2) и подставив в уравнение

$$y = (\tau_p - \tau_\infty) / (\tau_n - \tau_\infty), \quad (3)$$

получим

$$y = \{\bar{P}_w^\alpha - \bar{P}_{w,\infty}^\alpha\} / \{\bar{P}_{w,0}^\alpha - \bar{P}_{w,\infty}^\alpha\}, \quad (4)$$

где $\bar{P}_{w,0}$, $\bar{P}_{w,\infty}$, \bar{P}_w – средневесовая степень полимеризации в начале, в конце и в ходе деструкции соответственно.

Анализ изменения ММР деструктируемого ПЭС показал (табл. 1), что ММР в этом случае меньше наиболее вероятного, характерного для подобных процессов при больших \bar{P}_w [8], и соответствует зависимости

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.41 + 0.0125 \bar{P}_w \quad (5)$$

Таким образом, по данным о τ_p и ММР по ходу деструкции можно определить среднечисленную степень полимеризации ($\bar{P}_n = \bar{P}_w / [\bar{M}_w / \bar{M}_n]$), необходимую для количественного описания процесса. Отметим, что предложенный подход (уравнения (2)–(5)) позволяет получать воспроизводимые результаты независимо от природы среды, необходимости изменения рабочего объема и параметров вискозиметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РТФ продуктов деструкции

Известно [11], что в процессе синтеза ПЭС на основе ДХДФС и ДФП второй атом хлора ДХДФС замещается в 2 раза медленнее, чем первый. Сравнение экспериментально определенного РТФ полиэфирсульфона с соответствующими

Таблица 2. Сравнение РТФ полиэфирсульфона с расчетными данными [12]

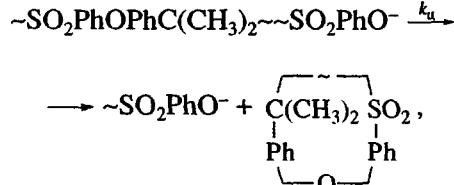
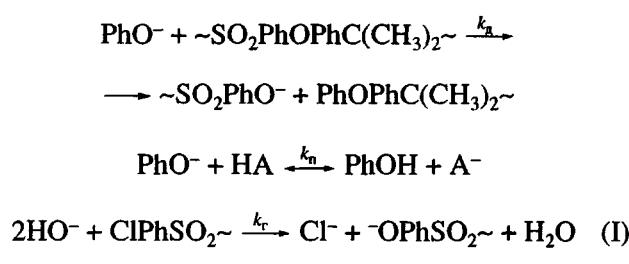
Фракции ПЭС	РТФ полиэфирсульфона ($\bar{M}_w = 51.5 \times 10^3$), мас. %	РТФ полиэфирсульфона (мас. %) при различном эффекте замещения*		
		$k_2 = k_1$	$k_2 = 0.5k_1$	$k_2 = 0.3k_1$
Cl-Cl	31.5	24	26.7	26.6
Cl-OH	48.1	52	52.2	53.4
HO-OH	20.4	24	21.1	20.0

* k_1 и k_2 – константы скорости реакции замещения первого и второго атомов хлора в ДХДФС.

расчетными данными [12], полученными без учета сопутствующих поликонденсации побочных реакций (табл. 2), показывает качественное соответствие выводу работы [11].

В исходном ПЭС содержится на 4.1 мас. % меньше моногидроксильной фракции, чем ожидается при $k_2 = 0.5k_1$, что обусловлено, по-видимому, наличием в реальных системах циклообразования, приводящего соответственно к увеличению безгидроксильной фракции на 4.8 мас. %. Деструкция ПЭС с $\bar{M}_w = 51.5 \times 10^3$ (табл. 2) под действием фенолятов щелочных металлов при концентрациях полимера, близких к равновесной концентрации макрогетероциклов, должна приводить к относительному увеличению безгидроксильной фракции благодаря накоплению феноксильных концевых групп и образованию циклических олигомеров. Экспериментальные данные обнаруживают существенное отклонение от ожидаемых значений (табл. 1).

Возможные реакции при деструкции ПЭС под действием фенолята натрия представим следующей схемой:



где НА – протонодонорные соединения, анионы (A^-) которых имеют структуры $\sim\text{OPhC}(\text{CH}_3)_2^-$, $\sim\text{OPhSO}_2^-$ или $\sim\text{OH}$.

Если предположить, что каждый акт разрыва цепи под действием молекулы фенолята натрия приводит к образованию одной новой цепи, то можно показать, что после деструкции в течение 162 ч произошло 8.2×10^{-3} моль/л актов разрыва цепи (табл. 1). Это больше начальной концентрации фенолята натрия на 14 мас. % и свидетельствует о том, что в продукте появилось на 1×10^{-3} моль/л олигомерных цепей больше по отношению к концентрации фенолята натрия.

Хроматографический анализ исследований процесса по ходу деструкции показал, что концевые хлорарomaticкие группы (табл. 3, сигналы *a*) исчезают практически полностью и появляются олигомеры с двумя гидроксильными группами. Это связано с протекающей параллельно реакцией гидролиза (схема (I)) хлорарomaticских групп под действием фенолята натрия в присутствии следов влаги ($\text{H}_2\text{O} \leq 3 \times 10^{-3}$ моль/л) с превращением их в фенилолсульфонные концевые группы (табл. 3, сигналы *n*, *l*), характеризующиеся, как известно [13], повышенными кислотными свойствами по сравнению с фенилолпропановыми. Это приводит в условиях критической хроматографии к образованию более прочных физических связей с адсорбентом и увеличению времени выхода указанных олигомеров. Очевидно, что подобные превращения характерны и для хлорсодержащей моногидроксильной фракции: в данном случае образуются бигидроксильные олигомеры с концевыми фенилолпропановыми и фенилолсульфонными группами.

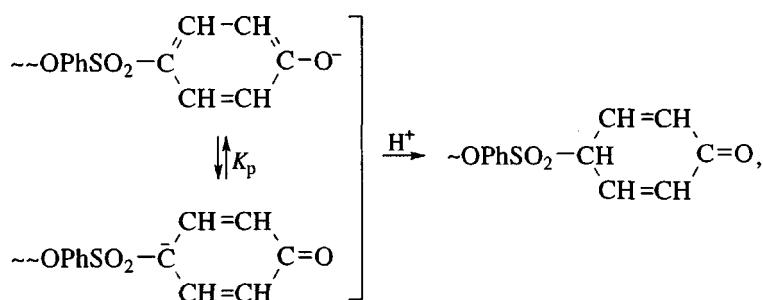
Природа активных центров и их превращения

При содержании фенолятов щелочных металлов в 11.8 раза меньшем концентрации реакционноспособных центров деструкции (два центра в повторяющемся звене ПЭС) фенокси-анион участвует в нескольких актах разрыва цепи (табл. 1). При этом происходит ограниченное образование макрогетероциклов (≤ 5 мас. %). Причина данного явления связана со специфической структурой

активных центров деструкции ПЭС – фенокси-анионов и возможными их превращениями.

Известно, что фенокси-анионы резонансно стабилизированы за счет возможного образования карбанионной структуры в *ортто*- и *пара*-положениях бензольного кольца [14]. Если фенокси-ани-

он находится в сопряжении с группой, обладающей *E*-эффектом в *ортто*- или *пара*-положениях, то подобная стабилизация усиливается и реакционная способность фенокси-аниона понижается. При этом сульфофенокси-анионы могут превращаться в продукты хиноидной структуры:



где K_p – константа равновесия образования сульфофенокси-аниона с неактивной хиноидной формой.

Хиноидные структуры анионов вследствие распределения заряда между большим числом атомов обладают слабой реакционной способно-

стью, недостаточной, по-видимому, для акта внутримолекулярной передачи с образованием макрогетероцикла. Хиноидная структура активного центра может стабилизироваться при взаимодействии с протонодонорными соединениями (концевые гидроксильные группы олигомеров или следы воды) с образованием неактивного хиона.

В ИК-области для хионов, содержащих по соседству с карбонильной группой подвижный водород, характерно сильное поглощение при $\nu_{\text{C=O}} = 1640-1680$ [15]. Деструктированный ПЭС действительно обнаруживает поглощение в соответствующей ИК-области (рис. 1), отсутствующее у исходных ПЭС, ДХДФС и ДФП. Как и следовало ожидать, йодометрическое титрование [16] полностью снимает поглощение в данной области (рис. 1). Кроме этого происходит превращение без- и моногидроксильных олигомеров с хиноидными концевыми группами в бигидроксильные, что подтверждается РГФ-анализом указанных образцов (рис. 2). Хроматограммы в критическом режиме показывают, что титрование приводит к относительному увеличению фенилолсульфонных групп (рис. 2, сигналы *n* и *l*) и к слабому изменению без- и моногидроксильной фракций, которые состоят в основном из феноксильных групп.

Инициирование деструкции ПЭС цезийдифенолятом ДФП (ЦДДФП) позволяет избежать образования олигомеров с концевыми феноксильными группами, которые создают без- и моногидроксильные фракции. В данном случае увеличение содержания этих фракций обусловливается накоплением олигомеров с концевыми хиноидными группами, что особенно наглядно демонстрируется кинетическими исследованиями (рис. 3 и 4).

Отметим, что, как и ожидалось, из-за близости рабочей длины волны УФ-детектора жидкостного хроматографа к характерной для хионных

Таблица 3. Идентификация сигналов образцов деструктированного ПЭС в хроматограммах, полученных в критическом режиме разделения

Сигнал	Структура концевых групп
<i>a</i>	$\text{Cl}-\dots-\text{Cl}$
<i>b</i>	Макрогетероциклы
<i>c</i>	$\text{Cl}-\dots-\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C=O}$
<i>d</i>	$\text{O}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CHSO}_2-\dots-\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C=O}$
<i>e</i>	$\text{Cl}-\dots-\text{C}(\text{H}_3)_2\text{PhOH}$ $(\text{PhO})-$
<i>f</i>	$\text{Cl}-\dots-\text{SO}_2\text{PhOH}$ $(\text{PhO})-$
<i>g</i>	$\text{O}=\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CHSO}_2-\dots-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PhOH}$
<i>h</i>	$\text{O}=\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CHSO}_2-\dots-\text{SO}_2\text{PhOH}$
<i>m</i>	$\text{HOPhC}(\text{CH}_3)_2-\dots-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PhOH}$
<i>n</i>	$\text{HOPhC}(\text{CH}_3)_2-\dots-\text{SO}_2\text{PhOH}$
<i>l</i>	$\text{HOPhSO}_2-\dots-\text{SO}_2\text{PhOH}$

структур области поглощения (интенсивное поглощение в УФ-области с максимумом при 239 нм) [17] в хроматограммах деструктированного ПЭС в критическом режиме наблюдается появление нового интенсивного поглощения в области безгидроксильной фракции, связанного с возникновением концевых хиноидных групп в олигомере. Соответствие этого поглощения хиноидным структурам подтверждается сравнением с хроматограммой модельного олигохинондисульфида (рис. 3).

Кинетика деструкции

На рис. 5 представлены типичные кинетические кривые деструкции ПЭС в среде DMAA, характеризующиеся наличием индукционного периода. Анализ изменения состава по ходу деструкции и кинетики процесса показывает, что за время индукционного периода практически полностью исчезают хлорсодержащие олигомеры и образуется максимальное количество хиноидных групп (рис. 3 и 4, сигналы *d*, *g* и *h*), которые вследствие повышенной полярности имеют большее время выхода, чем хлорсодержащие олигомеры и макрогетероциклы (рис. 3). В течение индукционного периода происходит реакция только с концевыми группами, при этом средняя степень полимеризации ПЭС практически не изменяется.

К моменту достижения максимальной скорости деструкции определенная часть фенолята гибнет в реакции взаимодействия с хлорароматическими концевыми группами, вторая часть феноксианионов превращается в сульфофенокси-анионы, находящиеся в равновесии с их стабильной, резонансно стабилизированной, хиноидной структурой. В свою очередь сульфофенокси-анионы в процессе деструкции наряду с актами передачи цепи с разрывом участвуют также в актах передачи цепи на протонсодержащие соединения, в результате которых в продукте накапливаются фенилосульфонные концевые группы (рис. 2 и 4, сигналы *n* и *l*).

Отметим, что в процессе поликонденсации ДХДФС с натрийдифенолятом ДФП (НДДФП) при умеренных температурах фенилосульфонные и хиноидные концевые группы не образуются вовсе (рис. 4б), что обусловлено отсутствием в условиях поликонденсации реакции передачи цепи с разрывом, приводящей к образованию сульфофенокси-анионов и хиноидных структур. В этом случае может образоваться до 40 мас. % макрогетероциклов (рис. 4, сигнал *a*) [18].

Анализ полученных данных позволяет осуществить отнесение всех сигналов в хроматограммах в критическом режиме к определенным структурам концевых групп, образующихся в

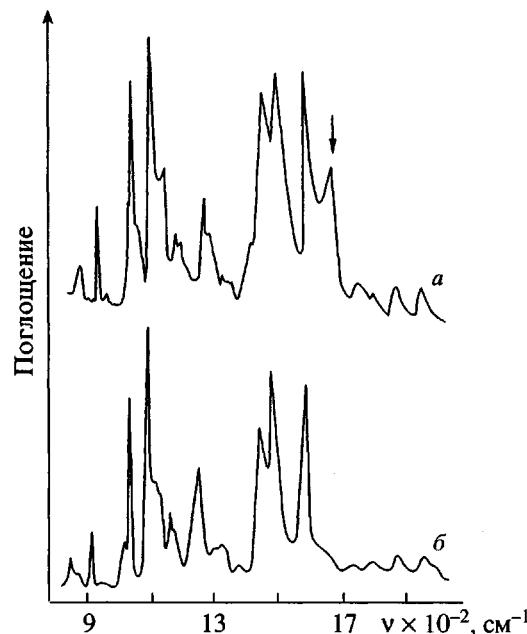


Рис. 1. ИК-спектры деструктированного ПЭС (17.18 г/л) под действием фенолята лития (0.083 моль/л) в среде DMAA при 200°C в течение 100 ч до (а) и после йодометрического титрования (б). Растворитель хлорбензол, [ПЭС] = 6.55 мас. %.

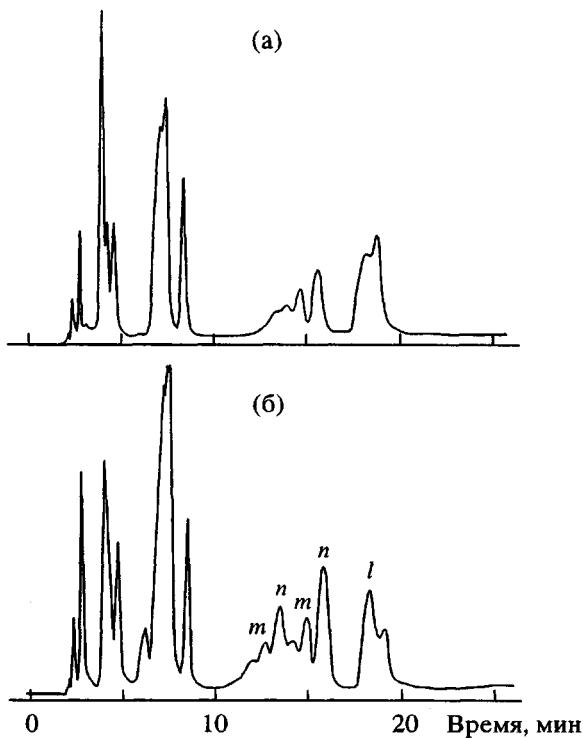


Рис. 2. Хроматограммы в критическом режиме деструктированного ПЭС (17.18 г/л) под действием фенолята лития (0.083 моль/л) в среде DMAA при 200°C в течение 100 ч до (а) и после йодометрического титрования (б).

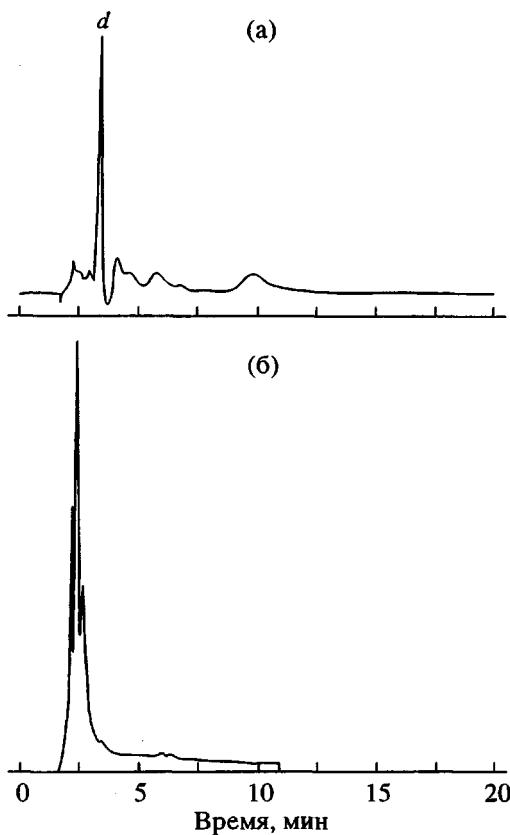
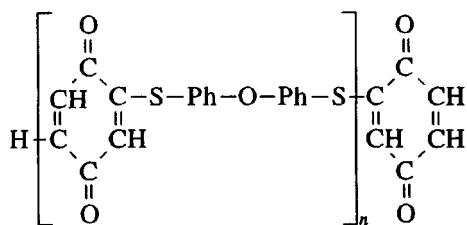


Рис. 3. Хроматограммы в критическом режиме деструктированного ПЭС (7.55 г/л) под действием ЦДДФП (4.18×10^{-4} моль/л) в среде ДМАА при 200°C в течение 27 ч (а), а также олигохидросульфида (б) структуры



процессе деструкции ПЭС под действием нуклеофильных агентов (табл. 3).

Деструкция макромолекул ПЭС происходит путем разрыва цепи как по ее длине, так и в результате отщепления мономерных звеньев с конца цепи с образованием макрогетероциклов. В связи с этим для количественного описания деструкции необходимо учитывать образование мономерных звеньев [8]. Для такого случая система дифференциальных уравнений может быть представлена следующим образом:

$$dn_1/d\tau = 2(n_2 + n_3 + \dots + n_i)$$

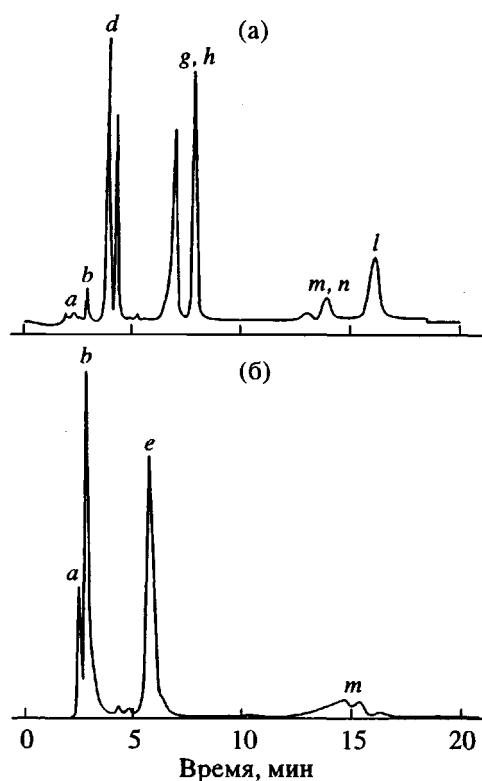


Рис. 4. Хроматограммы в критическом режиме деструктированного ПЭС (7.55 г/л) под действием ЦДДФП (4.18×10^{-4} моль/л) в среде ДМАА при 200°C в течение 424 ч (а) и олигомера, полученного поликонденсацией ДХДФС с НДДФП в среде ДМСО при $T \leq 155^{\circ}\text{C}$ (б) [18]. Отнесение сигналов *a*–*l* на хроматограммах к конкретным структурам концевых групп дано в табл. 3.

$$dn_2/d\tau = 2(n_3 + n_4 + \dots + n_i) - n_2$$

$$dn_3/d\tau = 2(n_4 + n_5 + \dots + n_i) - 2n_3$$

$$dn_i/d\tau = 2(n_{i+1} + n_{i+2} + \dots + n_i) - (i-1)n_i$$

Здесь n_i – концентрация цепей с длиной i , $\tau = k_d^{\phi} R^* t$; $k_d^{\phi} = k_d/(1 + K_p)$; k_d – соответственно эффективная и истинная константы деструкции, R^* – концентрация фенокси-анионов, t – время процесса деструкции. Среднечисленная степень полимеризации для данного случая будет иметь вид

$$\bar{P}_n = (\Pi - n_1)/(N - n_1),$$

$$\text{где } \Pi = \sum_{i=1}^{\infty} i n_i, N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i.$$

Решением системы приведенных выше дифференциальных уравнений будет

$$\bar{P}_n = \frac{2(\bar{P}_{n,0} - 1) - (\bar{P}_{n,0} - 2)e^{-\tau}}{\bar{P}_{n,0} - 1 - (\bar{P}_{n,0} - 2)e^{-\tau}} \quad (6)$$

После соответствующих преобразований выражение (6) может быть представлено в удобном для экспериментальной проверки виде

$$\ln Z = \ln Z_0 - k_d^{\text{эф}} R^* t \quad (7)$$

Здесь $Z = (\bar{P}_n - 2)/(\bar{P}_n - 1)$; $Z_0 = (\bar{P}_{n,0} - 2)/(\bar{P}_{n,0} - 1)$; $\bar{P}_n = \bar{P}_w / (\bar{M}_w / \bar{M}_n)$.

С помощью уравнения (7) процесс деструкции может быть описан с момента достижения максимальной скорости деструкции, когда концентрация суммы фенокси-анионов и их хиноидных форм равна разности между начальной концентрацией катализатора и концентрацией хлорароматических концевых групп в полимере. В конце процесса ограничение применимости этого уравнения будет определяться отклонением от прямолинейной зависимости ММР продукта от его средневесовой степени полимеризации (уравнение (5)), которое наблюдается при $\bar{P}_w \leq 6$. На рис. 6 представлены экспериментальные данные по кинетике деструкции ПЭС и описание процесса в координатах уравнения (7). Как видно, экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках предложенного подхода.

Анализ экспериментальных данных позволил оценить для противоионов лития, натрия и цезия величины $k_d^{\text{эф}}$, равные соответственно 7.4×10^{-4} , 6.5×10^{-4} и 6.1×10^{-4} л/моль с. Отсутствие влияния природы противоиона обусловлено, по-видимому, близостью величин констант диссоциации фенолятов различных щелочных металлов вследствие сольватации катионов молекулами ДМАА, приводящей к отсутствию существенного различия в их подвижности.

Величина $k_d^{\text{эф}}$ для ЦДДФП равна 19.4×10^{-4} л/моль с, что в ~3 раза больше, чем $k_d^{\text{эф}}$ для других фенолятов. Специальная проверка показала, что это несоответствие обусловлено различным содержанием влаги в системе. Небольшие изменения содержания влаги, возможные при приготовлении раствора ПЭС одной и той же концентрации сразу и путем порционного разбавления, приводящего к увеличению $[H_2O]$ [19], вызывают существенное изменение скорости процесса и величины индукционного периода (рис. 5). Чем больше влаги в системе, тем большая часть фенолята щелочного металла превращается в со-

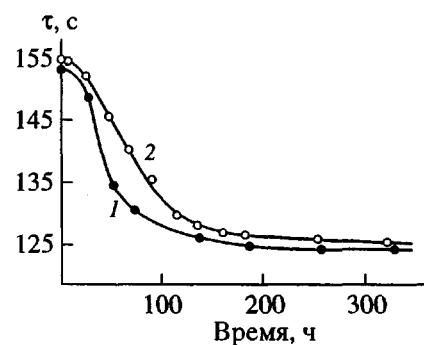


Рис. 5. Типичные кинетические кривые деструкции ПЭС (7.55 г/л) под действием ЦДДФП (4.18×10^{-4} моль/л) в среде DMAA при 200°C . Реакционные растворы приготовлены непосредственно из компонентов (1) и путем разбавления раствора ПЭС от 18.87 до 7.55 г/л (2).

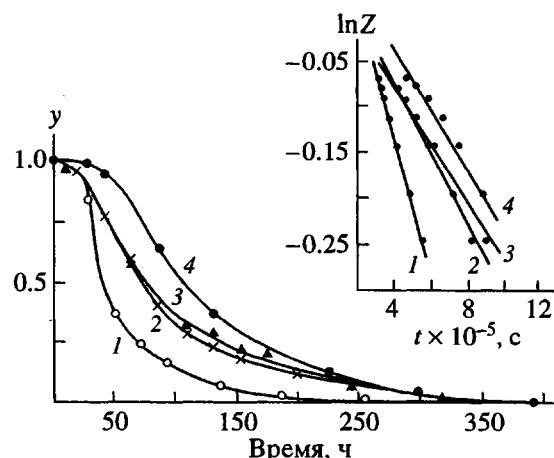


Рис. 6. Кинетические кривые деструкции ПЭС (7.55 г/л) в среде DMAA при 200°C под действием ЦДДФП (1) и фенолятов лития (2), цезия (3) и натрия (4) в координатах $y = f(t)$ и $\ln Z = f(t)$ (уравнения (3) и (7) соответственно). $c = 4.18 \times 10^{-4}$ (1), 9.6×10^{-3} (2, 4) и 9.66×10^{-3} моль/л (3).

ответствующую гидроокись, обладающую как правило пониженной растворимостью и необратимо расходящуюся в реакции гидролиза хлорароматических концевых групп, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости деструкции.

Авторы благодарят В.И. Иржака, В.И. Неделькина и В.В. Харитонова за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новые поликонденсационные полимеры. Сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы / Под ред. Роговина З.А., Валецкого П.М. М.: Мир, 1969. С. 151, 194, 278.

2. *Mullins M.J., Galvan R., Bishop M.T., Woo E.P., Gorham D.B., Chamberlin T.A.* // *Polym. Prepr.* 1992. V. 33. № 1. P. 414.
3. *Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A.* // *Polymer*. 1981. V. 22. № 4. P. 1096.
4. *Montando G.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 21. P. 5829.
5. *Прудская Т.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: НПО "Пластмассы", 1990.
6. *Parker A.J.* // *Quart. Rev.* 1962. V. 16. P. 163.
7. *Johnson R.N., Farnham A.G.* // *J. Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. № 10. P. 2415.
8. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С.* Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. С. 113, 251.
9. *Рафиков С.Р., Павлова С.Ф., Твердохлебова Н.Н.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности в высокомолекулярных соединениях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 285.
10. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. С. 180.
11. *Ключников В.П., Булат А.Х., Урман Я.Г., Слоним И.Я., Болотина Л.М., Рейтбурд Л.Е., Гольдер М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1718.
12. *Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 653.
13. *Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.P., Merriam C.N.* // *J. Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. P. 2375.
14. *Матвеев Ж., Панико Р.* Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975. С. 189.
15. *Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т.* Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983. С. 365.
16. *Полюден-Фабина Р., Бейрик Т.* Органический анализ. Л.: Химия, 1981. С. 106.
17. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. С. 249.
18. *Комаров Б.А., Богданова Л.М., Заспинок Г.С., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1441.
19. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностранн. лит., 1958. С. 260.

Kinetics and Mechanism of Poly(ether sulfone) Degradation under the Action of Alkali-Metal Phenolates

B. A. Komarov*, A. V. Gorshkov*, N. N. Filatova**,
T. A. Aniskina*, V. V. Evreinov**, and B. A. Rozenberg*

* Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The degradation kinetics of poly(ether sulfone) based on dihalodiphenyl sulfone and diphenylopropane under the action of alkali-metal phenolates in DMAA was studied at 200°C under an inert atmosphere. It was shown that the nature of an alkali metal virtually does not affect the rate of degradation. The dual reactivity of the active centers of degradation—sulfophenoxy anions—capable of converting to the inactive forms of the quinoid structure in a polar media was discovered. This side reaction leads to a limited yield of cyclic oligomers—the target reaction products.