

УДК 541.64

ХИМИЯ

Л. И. ДАНИЛИНА, Э. Н. ТЕЛЕШОВ, А. Н. ПРАВЕДНИКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

(Представлено академиком К. А. Кочешковым 24 IV 1972)

Ароматические полисульфоны представляют собой термостойкие термопластичные полимеры, обладающие комплексом ценных свойств (^{1, 2}). Термическая деструкция этого класса полимеров изучена на примере полисульфона, полученного из 2,2'-бис-(*n*-оксифенил)-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (³⁻⁵). Для объяснения образования продуктов разложения предполагается (^{3, 4, 6}), что деструкция полисульфона протекает в результате мономолекулярных разрывов связей, прежде всего связей C—S как наиболее слабых в цепи, с последующей стабилизацией свободнорадикальных осколков. Однако деструкция по такому механизму должна протекать значительно медленнее, чем наблюдается на опыте. Кроме того, эта схема не объясняет образования ряда продуктов деструкции, а также сшивания полимера, протекающего с большой скоростью (⁴). Все это дает основание считать, что при термическом разложении полисульфонов существенную роль играют реакции свободных радикалов, образующихся на стадии инициирования процесса, с полимерными цепями.

Целью данной работы является более детальное изучение термического разложения ароматических полисульфонов, причем основное внимание уделено роли радикальных процессов в разложении этого класса полимеров.

Исследованные полимеры синтезировали известными методами (⁷⁻⁹). Строение и некоторые свойства этих полимеров приведены в табл. 1. Термическую деструкцию полимеров проводили в вакууме; о скорости разло-

Таблица 1

Деструкция ароматических полисульфонов в вакууме при 470°, 2 часа

Полимер	$\eta_{\text{лог}}^*$	Скорость деструкции, %/час	Общее колич. газа, ммол/г	Состав газа, %						
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	
	а)	0,65	8,3	0,4	2,4	0,43	2,71	2,01	0,15	92,3
	аII)	0,45	40	0,6	5,9	1,48	4,15	2,83	0,22	85,5
	III)	0,3	3,5	0,18	1,0	0,30	4,44	0,22	0,14	93,8

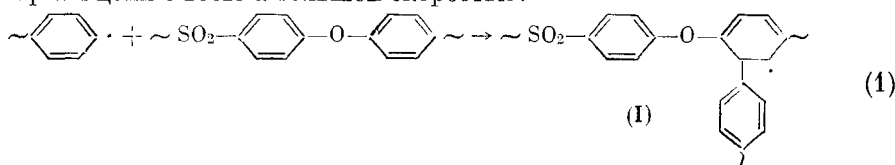
* Логарифмическая вязкость 0,5% раствора в хлороформе или диметилформамиде (¹) при 25°.

жения судили по потере в весе образцов при нагревании их при постоянной температуре. Анализ газообразных продуктов деструкции проводили на масс-спектрометре МИ-1305, жидких — на газожидкостном хроматографе ЛХМ-7А. О сшивании полимеров судили по количеству образующегося геля. Состав газообразных продуктов деструкции приведен в табл. 1.

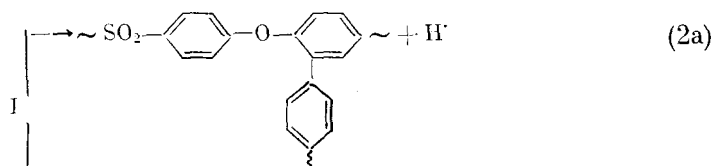
Среди жидких и твердых продуктов деструкции основное количество составляет фенол, кроме того, присутствуют заметные количества бензола, дифенилоксида и других более тяжелых продуктов. Твердые остатки после деструкции полимеров представляют собой нерастворимые сплитые материалы, в и.-к. спектрах которых присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходных полимеров.

Образование больших количеств SO_2 при термическом разложении всех исследованных нами полимеров (табл. 1) подтверждает высказанное ранее предположение ⁽³⁾ о том, что первичным актом деструкции полисульфонов является разрыв связей $\text{C}-\text{S}$ с последующим отщеплением SO_2 от цепи и образование двух фенильных макрорадикалов.

Рассмотрим возможные реакции этих радикалов с полимерной цепью. Известно ⁽¹⁰⁾, например, что фенильный радикал присоединяется к бензолу с энергией активации 8 ккал/моль, а аналогичная реакция присоединения атомарного водорода к бензольному кольцу имеет энергию активации 6 ккал/моль. Реакция распада фенилциклогексациенильного радикала имеет энергию активации 22 ккал/моль, а энергия активации распада этого радикала на дифенил и атомарный водород равна 27 ккал/моль ⁽¹⁰⁾. Распад метилфенилциклогексациенильного радикала, образующегося при присоединении фенильного радикала к толуолу, на дифенил и метильный радикал имеет энергию активации 15 ккал/моль ⁽¹⁰⁾. Исходя из этих данных, можно предположить, что образующиеся фенильные макрорадикалы при температурах деструкции будут присоединяться к бензольным циклам полимерной цепи с весьма большой скоростью:



Последующие превращения радикала циклогексациенильного типа (I) могут идти по двум направлениям: отщепление атома водорода (2a) и разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ (2б)



Реакция (2a) должна приводить к сшиванию полимерных цепей и образованию атомарного водорода, который будет продолжать цепь. Реакция (2б) должна приводить к изменению молекулярновесового распределения полимера. Если разрыв происходит недалеко от конца цепи, низкомолекулярный радикал после стабилизации будет удаляться из деструктируемого образца в виде осколка полимерной цепи. Присоединение фенильного радикала к циклу, связанному с сульфоновым мостиком, будет приводить к цепному распаду сульфоновых групп и регенерации фенильных радикалов

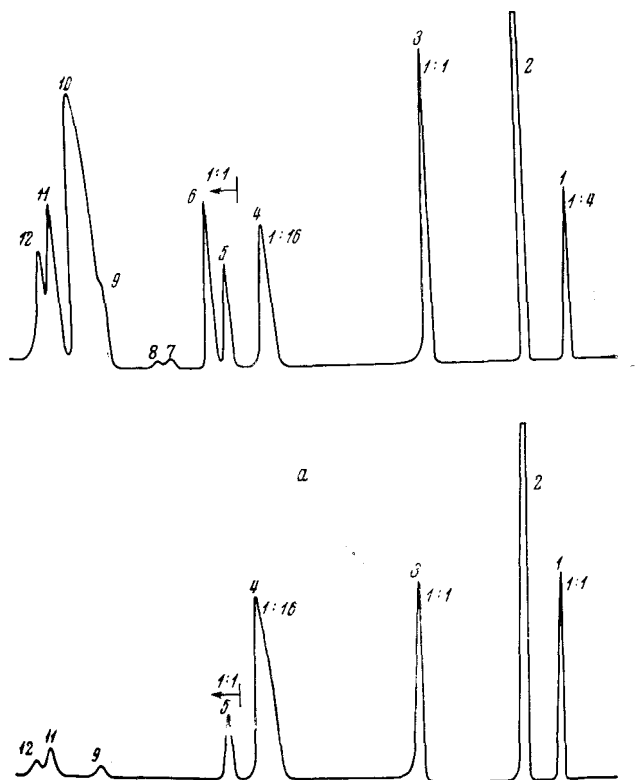


Рис. 1. Хроматограммы продуктов деструкции при 480° в течение 20 час. чистого дифенилоксида (а) и смеси дифенилоксид — дифенилсульфон (б). Разделение проводили на насадке из силиконового каучука при программированном подъеме температуры от 50 до 300° С. 1 — бензол, 2 — толуол (растворитель), 3 — фенол, 4 — дифенилоксид + дифенил (40 : 1), разделены на полиэтиленгликоле, 5 — не идентифицирован, 6 — дифенилсульфид, 7 — *n*-оксидифенил, 8 — не идентифицирован, 9 — *o*-феноксидифенил, 10 — дифенилсульфон, 11 — *m*-феноксидифенил, 12 — *p*-феноксидифенил

дифенилсульфона. Весьма интересным представляется образование элементарной серы, H_2S и воды при термической деструкции ароматических полисульфонов (см. табл. 1, а также ⁽³⁾). По-видимому, эти соединения возникают в результате восстановления сульфоновых групп атомарным водородом, образующимся в результате рассмотренных выше радикальных реакций. Образование продуктов восстановления сульфонового мостика наблюдается также и в случае модельных систем. В частности, в продуктах реакции дифенилсульфона с дифенилоксидом был идентифицирован дифенилсульфид (см. рис. 1). Следует отметить, что протекание восстановительных реакций такого типа может представлять существенный интерес и при рассмотрении механизма деструкции других циклоцепных полимеров, поскольку образующаяся в ходе восстановления вода может вызывать гидролитическую деструкцию полимерных цепей.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что при анализе результатов, полученных при исследовании термической деструкции ароматических полисульфонов, необходимо учитывать не только прочности связей полимерной цепи, но и реакции ароматических циклов полимерных цепей со свободными радикалами и атомарным водородом. По-видимому, эти соображения применимы и к другим типам циклоцепных полимеров.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
12 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Morneau, *Mod. Plast.*, 47, № 1, 150 (1970). ² R. P. Bringer, C. A. Morneau, *Appl. Polym. Symp.*, № 11, 189 (1969). ³ W. F. Hale, A. G. Farnham et al., *J. Polym. Sci., A-1*, 5, 2399 (1967). ⁴ A. Davis, *Macromol. Chem.*, 128, 242 (1969). ⁵ И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк и др., *Высокомолек. соед.*, А-13, № 1, 8 (1971). ⁶ H. M. Tarnowiecki, *Mitt. Chem. Forschungsinstitut Wirt. Österr.*, 24, № 6, 296 (1970). ⁷ M. E. A. Gudby, R. G. Flasey et al., *Polymer*, 6, № 11, 589 (1965). ⁸ H. A. Vogel, *J. Polym. Sci. A-1*, 8, № 8, 2035 (1970). ⁹ R. N. Johnson, A. G. Farnham et al., *J. Polym. Sci., A-1*, 5, 2375 (1967). ¹⁰ Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, М., 1970, стр. 190.