

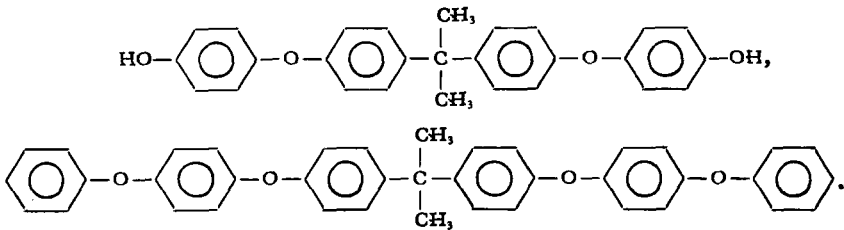
研究简报

聚芳砜热降解残余物性能的研究*

吴世康 戴光松 刘鲁生 云宏年

(中国科学院感光化学研究所)

由双酚 A 和 4,4'-二氯二苯基砜合成制得的聚芳砜具有良好的力学性能^[1-3]。聚芳砜在高温下的热裂解行为以及降解机理等也有过报道^[4]，但是对裂解残余物的性质及其与降解机理的关系却未得到注意。Hale 等曾指出热降解后的碳化残余物是完全不溶的，元素分析的结果表明，其中除含有大量的碳外，还含有极少量的硫。Hale 还通过色谱分析发现裂解产物中有下列结构：



他们结合裂解过程中发现的其他产物如 SO_2 、 CH_4 及苯酚类化合物等，认为在分解产物中存在着自由基间的重合作用。最近我们对国产聚芳砜在惰性气体下的热裂解行为进行了研究。

实验部分

聚芳砜系上海天山塑料厂出品 ($[\eta] = 0.60-0.65$)，经三氯甲烷溶解重沉淀二次纯化，得白色产物，在真空烘箱内 100°C 烘烤 24 小时备用。

用 Perkin-Elmer 2C 型差示扫描量热计测得上述样品之 $T_g = 189^\circ\text{C}$ ，与文献报道的数据相符。

热降解实验采用 Perkin-Elmer TGS-2 型热重分析仪。以高纯氮为惰性气体，气流速度为 40 毫升/分；升温速率一般为 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。实验中可同时测得 TG 和 DTG 曲线。

实验所用的电子显微镜和电子衍射设备系日本 JEOL 产品，型号为 JEM-100B。电子能谱仪系日本岛津 ESCA-650B 型。

结果和讨论

当聚芳砜试样用量为 2—8 毫克时，对所得热重曲线及由此计算得到的活化能值无显

* 1982 年 2 月 24 日收到。

著影响,表明试样在此范围内可不考虑扩散因子影响。在 500—600℃ 范围裂解,不论等速升温速度如何变化(5—60℃/分),所得表观活化能值约为 74 千卡/克分子,此值和 Hale 等按同样处理方法^[5]测得的活化能值 70 千卡/克分子相仿。本工作中典型的热重曲线和活化能计算图见图 1、2。

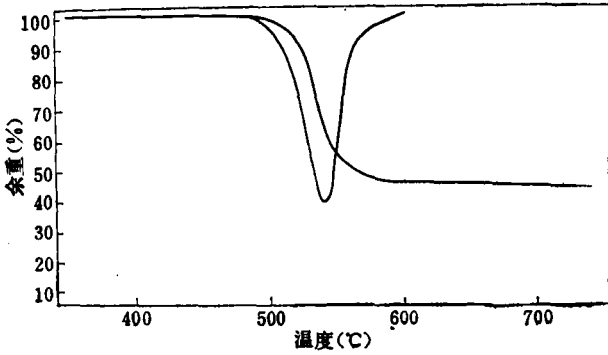


图 1 聚芳腈典型的热重曲线 (TG-DTG)
 $W_0 = 7.364\text{mg}$, 升温速度: $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

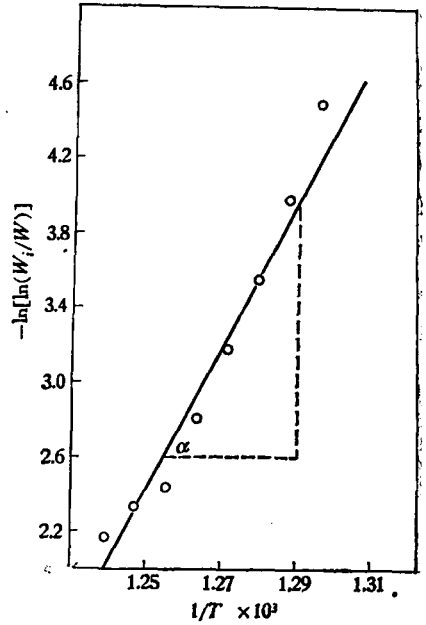


图 2 聚芳腈热重分析的 Reich 图。

值得注意的是上述实验中 30% 左右的裂解残余物具有很高的热稳定性,他们在温度升高到 800℃ 时仍保持稳定,而观察不到有继续失重现象。残余物呈深黑色,有金属光泽,尤其是具有良好的导电性能。由于残余物甚硬、难于研碎,不易加工成片状,因此我们用下法(图 3)测得其表面电阻率为 $1 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ 欧姆-厘米(本实验因存在着较大的接触电阻,故实际电阻率应比报告的数值为小)。

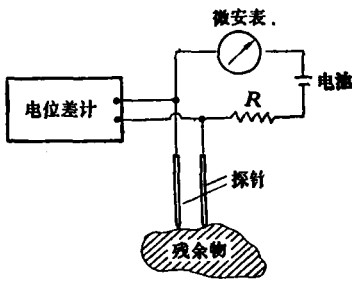


图 3 电阻率测定装置简图。

残余物试样经电子显微镜照相和电子衍射测定(图 4、5),可看到清晰的衍射花样,表明残余物中有良好的结晶结构。从样品的导电性能和结晶结构考虑,聚芳腈在裂解过程中是否生成了类似石墨化的结构。为此我们在相同的实验条件下对光谱纯石墨作了电子衍射。经比较表明:裂解残余物和石墨样品的电子衍射存在着较大的差别,除特征衍射点不同外, R 值也不相同(图 6、7),这说明残余物并非石墨。

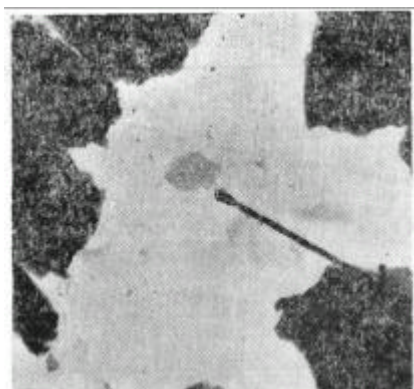


图 4 聚芳砜残余物的电镜照片(24000×)

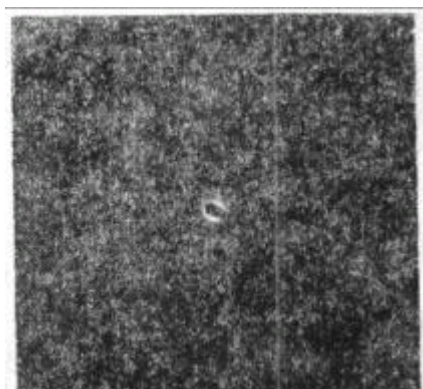


图 5 聚芳砜残余物的电子衍射花样

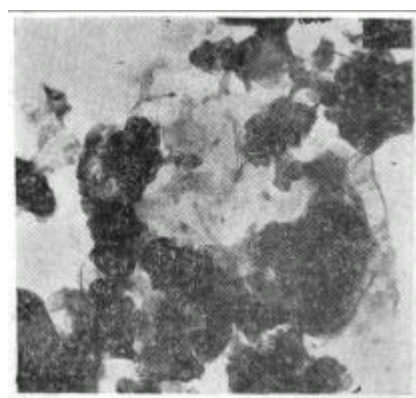


图 6 光谱纯石墨的电镜照片(24000×)

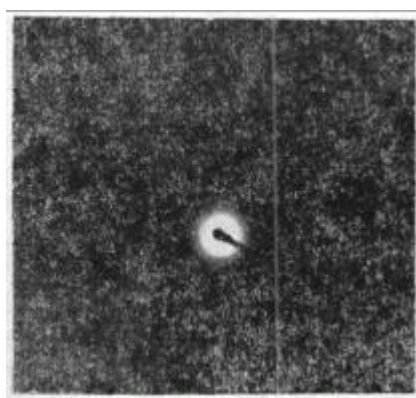
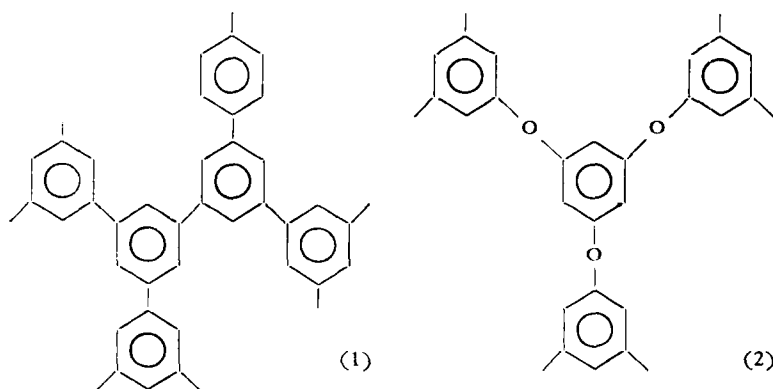


图 7 光谱纯石墨的电子衍射花样

此外,从残余物的红外光谱(图 8)可以看到在 730cm^{-1} 和 $860\text{—}880\text{cm}^{-1}$ 间有一定的吸收存在,表明其间可能存在着对称的(1, 3, 5)及不对称的三取代苯结构。从电子能谱的分析中观察到有 S、O、C 元素的信号,其中 S 的信号较弱。因此可以初步认为:在裂解残余物中可能存在下列结构:



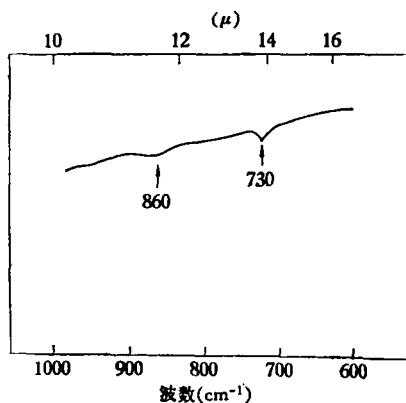
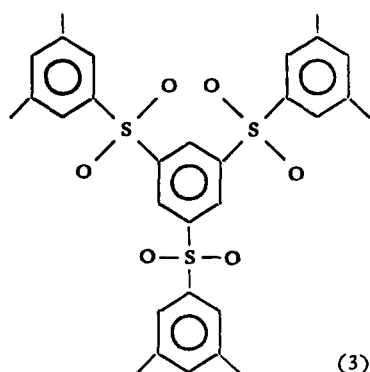


图 8 聚芳砜残余物的红外光谱

聚芳砜在热裂解过程中产生的具热稳定性、导电性和结晶结构的残余物,使之有可能在应用方面开辟一些新途径。

致谢 本工作承北京大学冯新德教授热情关怀,本所吴学汉同志协助测定元素分析,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Brown, J. R., O'Donnell, J. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 2763(1979).
- [2] Vogel, H. A., *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 2035(1970).
- [3] Gillham, J. K., Pezdirtz, G. F., Epps, L., *J. Macromol. Sci-Chem.* **A3**, 1183(1969).
- [4] Hale, W. F., Farnham, A. G., Johnson, R. N., Clendinning, R. A., *J. Polym. Sci.* **5**, 2399(1967).
- [5] Reich, L., *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.* **3**, 231(1965).

A STUDY OF THE PROPERTIES OF RESIDUE FROM THERMAL DECOMPOSITION OF POLYSULFONE

Wu Shihkang, Dai Guangsong, Liu Lusheng and Yun Hongnian
(*The Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Polysulfone was decomposed thermally in an inert atmosphere, leaving 30—40% by weight of the initial sample as residue. It was found that the residue has good conductivity and good crystalline structure.