

20 106-111

# 聚苯硫醚交联反应机理的量子化学计算研究

0633.3

谭世语 古昌红<sup>✓</sup> 周志明 薛崇书

(重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044)

TQ326.56

**摘要** 用量子化学从头计算方法, 利用静态理论对聚苯硫醚(PPS)的交联机理进行了研究, 通过对PPS分子模型和可能产生的自由基模型的量子化学计算, 探讨了PPS的热交联反应趋势和交联结构, 证实了氧在交联中所起的重要作用。

**关键词** 聚苯硫醚; 从头计算; 交联反应; 自由基  
**中国图书资料分类法分类号** O642.41

量子化学计算

## 0 引言

聚苯硫醚(PPS)是70年代初迅速发展起来的一种工程塑料, 具有良好的综合性能。为了拓宽PPS的应用领域, 改善其成型加工性能, 自70年代以来, 国内外就开始了对其热交联过程的研究。Sergeev和Shitikov对PPS在空气中的高温交联过程进行了研究<sup>[1,2]</sup>, 国内报道<sup>[3,4]</sup>认为PPS的热氧化交联发生在苯环上, 且为自由基反应。但对PPS交联反应机理的研究却未见报道。

研究PPS的交联机理, 有助于分析掌握其交联过程和交联方式, 以寻求控制PPS交联程度的方法, 改善其热加工性能和交联条件。

## 1 研究方法

本研究采用量子化学从头计算方法, 选用STO-4G极小基组进行计算。

计算程序: GAMESS-90<sup>[5]</sup>

计算工具: Pentium 166 微型计算机

计算模型: 计算中截取PPS的两个链节(但多取一个硫原子, 其中两苯环平面相互垂直)为模型1, 计算PPS分子的性质和反应活性。选择模型1受热后最可能产生的自由基(模型2~4)和受热氧化后最可能产生的自由基(模型5~7)为模型, 计算自由基反应中间体的能量, 以判定其反应的可行性。

## 2 构型优化及键级计算

优化模型1的平衡几何构型及能量见表1。

• 收文日期 1997-12-03

重庆市科委基金资助项目

第一作者: 男, 1956年生, 副教授

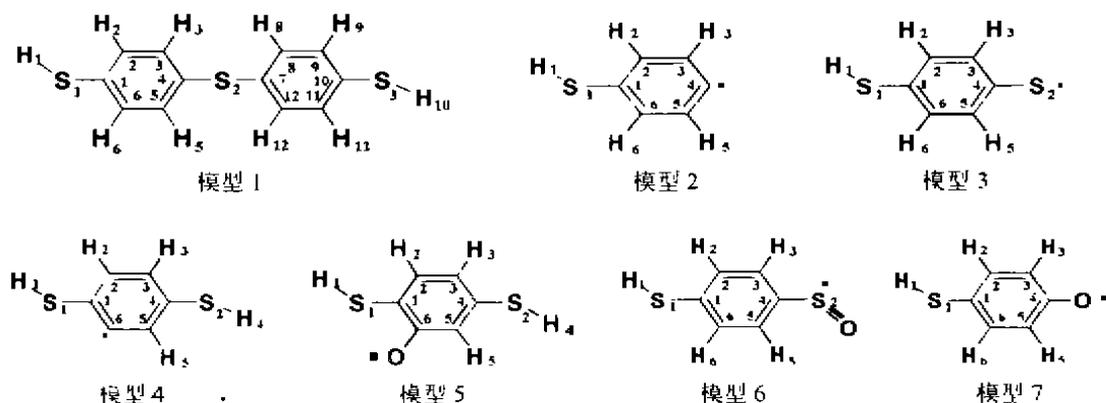


图 1 PPS 分子模型和自由基模型

表 1 模型 1 的优化构型

键长/nm				键角/(°)			
S-H	0.1356	C3-C4	0.1391	C8-C9	0.1391	C-C-H	119.91
S-C	0.1820	C4-C5	0.1391	C9-C10	0.1391	C-C-S	120.16
C-H	0.1080	C5-C6	0.1387	C10-C11	0.1391	C-S-H	96.562
C1-C2	0.1391	C6-C1	0.1391	C11-C12	0.1387		
C2-C3	0.1387	C7-C8	0.1391	C12-C7	0.1391		

分子能量: -1020.404662 Hartree, 其余键参数采用标准数据。

表 2 模型 1~7 的键级

键	模型 1	模型 2	模型 3	模型 4	模型 5	模型 6	模型 7
C1-C2	0.5098	0.5110	0.5086	0.5074	0.5086	0.5100	0.5109
C2-C3	0.5121	0.5084	0.5107	0.5122	0.5115	0.5113	0.5084
C3-C4	0.5112	0.4993	0.5062	0.5112	0.5095	0.5088	0.4992
C4-C5	0.5092	0.4988	0.5058	0.5066	0.5095	0.5105	0.4987
C5-C6	0.5117	0.5091	0.5113	0.5010	0.5002	0.5127	0.5091
C6-C1	0.5107	0.5113	0.5092	0.4990	0.4978	0.5102	0.5113
C7-C8	0.5093	...	...	...	...	...	...
C8-C9	0.5088	...	...	...	...	...	...
C9-C10	0.5099	...	...	...	...	...	...
C10-C11	0.5099	...	...	...	...	...	...
C11-C12	0.5088	...	...	...	...	...	...
C12-C7	0.5093	...	...	...	...	...	...
C2-H2	0.3963	0.3959	0.3964	0.3961	0.3967	0.3963	0.3960
C3-H3	0.3958	0.3936	0.3958	0.3963	0.3960	0.3954	0.3936
C5-H5	0.3967	0.3938	0.3960	0.3942	0.3945	0.3957	0.3938
C6-H6	0.3961	0.3959	0.3964	...	...	0.3964	0.3960
C8-H8	0.3961	...	...	...	...	...	...
C9-H9	0.3966	...	...	...	...	...	...

续表 2

键	模型 1	模型 2	模型 3	模型 4	模型 5	模型 6	模型 7
C11-H11	0.3962	...	...	...	...	...	...
C12-H12	0.3961	...	...	...	...	...	...
S1-C1	0.2816	0.2812	0.2827	0.2783	0.2811	0.2819	0.2813
S2-C4	0.2748	...	0.2748	0.2815	0.2816	0.2480	...
S2-C7	0.2792	...	...	...	...	...	...
S3-C10	0.2780	...	...	...	...	...	...
S1-H1	0.2854	0.2853	0.2857	0.2852	0.2846	0.2856	0.2853
S2-H4	...	...	...	0.2857	0.2860	...	...
S3-H10	0.2817	...	...	...	...	...	...
C4-O	...	...	...	...	...	...	0.0001
C6-O	...	...	...	...	0.2511	...	...
S2-O	...	...	...	...	...	0.1416	...

模型 1~7 的重叠布居数(键级)见表 2。

### 3 反应趋势判断

由表 2 的数据可以看出, PPS 分子模型 1 中 C-S 键的键级最小, 即 C、S 原子间的成键强度最弱, 是分子链中的薄弱环节。所以, 在高温条件下, PPS 分子首先断裂 C-S 键产生自由基;



根据各原子的自由价和电荷密度所绘出的分子图(图 2)可知, S 原子的电荷密度很大, 因此其反应活性很大, 使 PPS 中的硫醚在热空气环境下很容易被氧化成亚砷或砷, 这一点已被文献<sup>[6]</sup>所证实。而在苯环上, 与 S 原子成键的 C1、C4、C7 和 C10 原子的电荷密度最大, 自由价最高, 是自由基反应活性最大的位置。

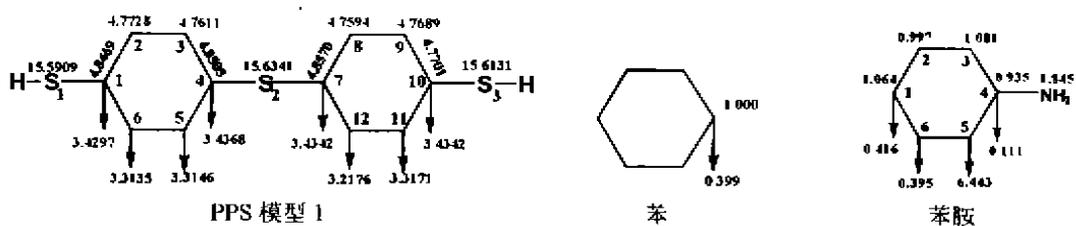


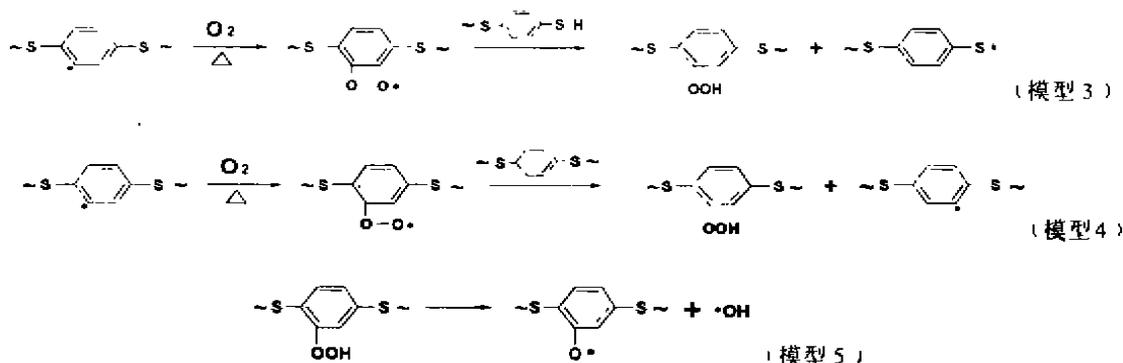
图 2 分子图

由于 PPS 的苯环上 C1、C4、C7 和 C10 位的电荷密度和自由价较高, 所以在通常情况下, 自由基的进攻集中在这几个位置上, 其结果是使得分子链增长。然而, 与苯和苯胺相同位置

相比, PPS 苯环上其它 C 位上的电荷密度及自由价依然很大, 因此在这些位置上的反应活性相应也很大, 使得苯环上的交联反应很容易发生。

#### 4 反应机理探讨

在有氧存在的受热条件下, PPS 受热引发的自由基很容易被氧化<sup>[3,6]</sup>。比如, 模型 4 氧化后, 可得到氧化形式的自由基模型 5:



同样, 由模型 2 氧化得到模型 7, 模型 3 氧化得到模型 6。

由自由基模型的能量计算值(表 3)可知, 由模型 2、3、4 氧化成模型 7、6、5 之后, 各自相对的能量变化各不相同(表 4), 其中由模型 4 到模型 5 的能量降低最多。这表明在自由基氧化过程中, 模型 5 相对比较稳定。

表 3 自由基模型的能量  $E_e$   $(4.359748 \pm 0.0000026) \times 10^{-18}$  J

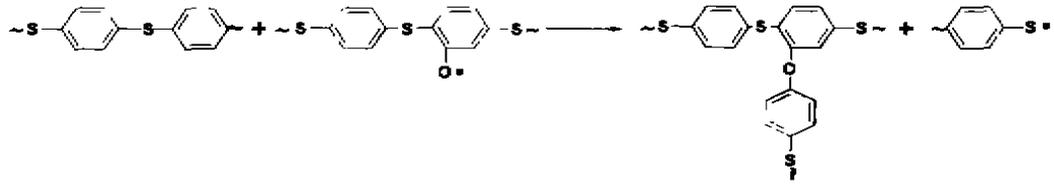
模型编号	2	3	4	5	6	7
能量(Hartree)	-624.34699	-1019.88740	-1019.81308	-1094.24445	-1094.18124	-698.54147

表 4 自由基模型氧化的能量变化  $\Delta E$   $(4.359748 \pm 0.0000026) \times 10^{-18}$  J

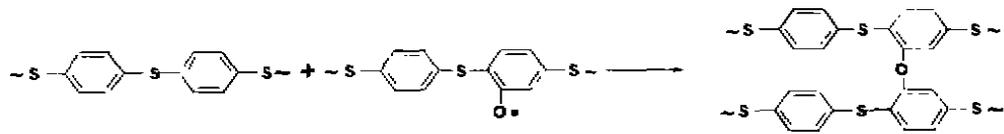
氧化过程	$\Delta E_{2,7}$	$\Delta E_{3,6}$	$\Delta E_{4,5}$
能量差(Hartree)	-74.19448	-74.29384	-74.443137

自由基的稳定性是控制自由基反应的最重要因素, 反应所取的途径将按生成稳定自由基的方向进行。因此, 可判定在 PPS 交联的自由基反应中, 将主要以模型 5 为反应的中间体。

当自由基中间体进攻 PPS 苯环上 C1、C4 或 C7、C10 位时, 将导致分子链支化。



而当自由基进攻苯环上的 C2、C3、C5、C6 或 C8、C9、C11、C12 位时, 则会发生苯环上的交联。



尽管模型 5 自由基相对比较稳定, 但裂解和氧化所产生的其他自由基或多或少也会存在, 当这些自由基相互反应时, 则发生链的终止反应, 形成模型 8 到模型 15 的可能结构。

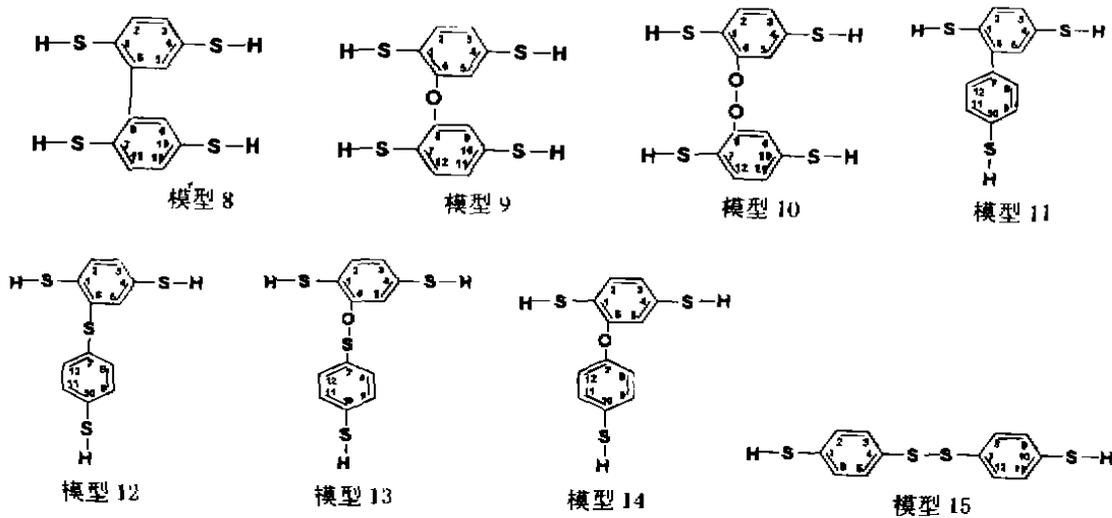


图 3 链终止反应可能产生的分子模型

对这些模型的键级计算结果(表 5)表明, 除链终止反应新生成的键外, 各模型中的其它键级变化不大。在新生成的键中, 模型 10 的 O-O 键、模型 13 的 O-S 键和模型 15 的 S-S 键键级很小, 说明其成键能力很弱, 因而不能形成如此模型的结构。而模型 12 中的 C6-S-C7 键、模型 9 中的 C6-O-C8 键和模型 14 中的 C6-O-C7 键、以及模型 8 中的 C6-C8 键和模型 11 中的 C6-C7 键等新生成键的键级相对都比较大, 且按 S-C、C-O 和 C-C 键的顺序其成键能力依次增强, 因此, 链终止反应可能产生的结构为模型 11、模型 8、模型 14、模型 9 和模型 12。这与 PPS 热交联后的分子结构分析结果<sup>[3]</sup>是一致的。

表 5 模型 8~15 新生成键的键级

模 型	8		9		10		11			
新生成键	C6-C8		C6-O	O-C8	C6-O	O-O	O-C8	C6-C7		
键 级	0.4064		0.3411	0.3652	0.3047	0.1994	0.3357	0.4153		
模 型	12		13		14		15			
新生成键	C6-S	S-C7	C6-O	O-S	S-C7	C6-O	O-C7	C4-S	S-S	S-C7
键 级	0.2946	0.2926	0.3012	0.1793	0.2618	0.3572	0.3508	0.2659	0.1886	0.2635

## 5 结 语

从以上分析结果可知,当 PPS 处于较高温度下且有氧存在时,自由基反应较为活跃,除发生支化反应外,由于苯环其它碳位的反应活性也很大,交联反应也将同时发生。这也正是 PPS 在热加工时极易发生深度交联的原因所在。在热加工过程中,减少 PPS 与氧的接触将有助于降低自由基反应的活性,从而可减缓 PPS 热交联的速度。

## 参 考 文 献

- 1 Sergeev V A, Shitikov K. Effect of Heat Treatment on Some Physico - Chemical Properties of PPS. *vysokomol. Soedin, Ser. A* 1977, 19(6): 1289 (USSR)
- 2 Sergeev V A, Shitikov K. High Temperature Crosslinking of PPS in Air. *Vysokomol. Soedin., Ser. B* 1977, 19(5): 396 (USSR)
- 3 伍齐贤, 陈永荣, 熊元修等. 低熔点聚苯硫醚的合成和固化. *四川大学学报(自然科学版)*, 1982 (2): 71
- 4 何国仁, 曾汉民, 杨桂成. 混杂短纤维增强 PPS 复合材料的老化研究. *材料工程*, 1990 (6): 11~14
- 5 Schmidt W M, Baldrige K K, Boatz J A et al. Quantum Chemistry Program Exchange(QCPE). *Bulletin*, 1990, 10: 52~54
- 6 周建略, 冯文, 黄光琳等. 辐照聚甲苯硫醚的研究. *高分子学报*, 1995 (1): 35~40

# A Quantum Chemical Calculation Study on Crosslinking Reaction Mechanism of Polyphenylene Sulfide

Tan Shiyu Gu Changhong Zhou Zhiming Xue Rongshu  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University)

**ABSTRACT** Ab initio calculation method and static theory are employed to study crosslinking mechanism of polyphenylene sulfide (PPS). Reaction trends of thermal crosslinking and crosslinked structures of PPS are discussed with the ab initio calculation results of PPS model and probable free radical models. And it is proved that oxygen plays an important role in the crosslinking reactions.

**KEYWORDS** polyphenylene sulfide; ab initio calculation; crosslinking reaction; free radical  
(责任编辑 刘尚坤)