

DFT calculation on oxidation of polyphenylene sulfide by NO₂ and SO₃

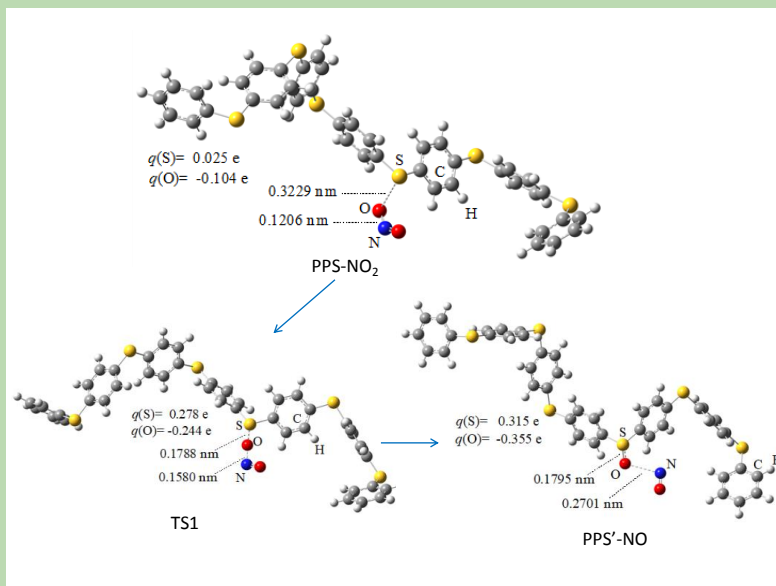
Zihang LI, Yongfa DIAO*, Li'an ZHANG, Fashan ZHOU, Yao LU

School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: Through the B3LYP-D3/6-31G (d, p) method of density functional theory (DFT) and using intrinsic reaction coordinate (IRC) to confirm its connected reactants and products, the reaction paths of polyphenylene sulfide (PPS) oxidation were explored by looking for the transition state of sulfoxide and sulfone structure from PPS oxidized by NO₂ and SO₃. The change of the geometric structure and charge of the middle molecule revealed the microscopic mechanism of NO₂ and SO₃ oxidation PPS filter material. It showed that part of the electrons were attracted by the benzene ring and O atom when oxidizing S atom, which

weakened the bond orders of the C-S bond and made it easier to break. It also increased the aromaticity of the benzene ring, making it easier to undergo substitution reactions and be attacked by free radicals. On this basis, the free energy barriers during the PPS oxidation process at different temperatures were further calculated. The ability of NO₂ and SO₃ to oxidize PPS was quantitatively compared by the reaction rate constant. Finally, the difficulty of the reactions were compared by calculating the half-life. The calculation results showed that the oxidation ability of SO₃ to the S atom in the PPS molecular chain was stronger than that of NO₂; in the actual environment, NO₂ may not directly oxidize PPS, there were additional reaction paths; the half-life of sulfoxide formation was less than 2.5 h and the half-life of sulfone formation was less than 20 days when sulfur trioxide was less than 5 mol/L, therefore SO₃ had a strong oxidizing effect on PPS, and the concentration of SO₃ need to be strictly controlled in the environment using PPS.

Key words: computational chemistry; polyphenylene sulfide; density functional theory; free energy barrier; reaction rate constant



收稿: 2020-08-31, 修回: 2020-10-29, 网络发表: 2020-11-19; Received: 2020-08-31, Revised: 2020-10-29, Published online: 2020-11-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(编号: 2018YFC0705300); 中央高校基本科研业务费重点项目(编号: 2232017A-09)

作者简介: 李子航(1996-), 男, 山西省运城市人, 硕士研究生, 供热、供燃气、通风及空调工程专业, E-mail: lizihang0@163.com; 刁永发, 通讯联系人, E-mail: diaoyongfa@dhu.edu.cn

引用格式: 李子航, 刁永发, 张俪安, 等. NO₂和SO₃氧化聚苯硫醚的密度泛函理论计算. 过程工程学报, 2021, 21(9): 1099-1107.

Li Z H, Diao Y F, Zhang L A, et al. DFT calculation on oxidation of polyphenylene sulfide by NO₂ and SO₃ (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(9): 1099-1107, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220285.

NO₂和SO₃氧化聚苯硫醚的密度泛函理论计算

李子航, 刁永发*, 张俪安, 周发山, 陆 遥

东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

摘 要: 通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)中的B3LYP-D3/6-31G(d,p)方法研究二氧化氮(NO₂)、三氧化硫(SO₃)氧化聚苯硫醚(Polyphenylene Sulfide, PPS)生成亚砷与砷结构的过渡态, 并使用内禀反应坐标(Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)确认其连接的反应物和产物, 考察了PPS被氧化的反应路径, 指出反应中分子几何结构与原子电荷的改变, 揭示了NO₂、SO₃氧化PPS滤料的微观机理。在此基础上, 进一步计算不同温度下PPS氧化过程中的自由能垒, 通过反应速率常数与半衰期定量比较NO₂、SO₃氧化PPS的能力。结果表明, 在180~220℃范围内, SO₃氧化PPS生成亚砷的反应速率常数是NO₂的10⁷倍; SO₃氧化亚砷结构生成砷结构的反应速率常数是NO₂的10⁴倍, 即SO₃对于PPS分子链上S原子的氧化能力远强于NO₂; 在实际环境中NO₂除了直接氧化PPS外, 还可能存在着能垒更低的反应路径。

关键词: 计算化学; 聚苯硫醚; 密度泛函理论; 自由能垒; 反应速率常数

中图分类号: TQ326.56

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)09-1099-09

1 前言

PPS是一种性价比较高的高性能热塑性材料,由其制成的滤袋具有耐水解、耐高温、耐阻燃、耐腐蚀性强等优点,在工业烟尘处理中得到了广泛应用。但我国工业条件多变,现场烟尘成分复杂,如在铸造生产中,每个环节均产生不同程度的有害废气,主要包含粉尘颗粒物、苯系物、醛类、酚类、胺类、醇类、酮类等污染物^[1];在钢铁行业中,烧结工序的颗粒物、二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)排放量分别占整个钢铁行业排放总量的30%、60%和50%,焦炉烟气具有低硫(80~300 mg/m³)、高氮(600~1200 mg/m³)的排放特征^[2]。这些工业生产中产生的复杂烟尘能腐蚀抗氧化性能较差的PPS滤料^[3,4],使过滤效率降低。因此,研究PPS滤料在烟气环境下劣化失效的机理极为重要。

烟气对PPS滤料性能的影响主要是通过交联和降解两种机制进行的。在滤料老化的初始阶段主要发生交联反应,使得滤料变硬、变脆。随时间增加,降解机制逐渐增强,大分子断裂为小分子,滤料强度逐渐下降,最终发生破损^[5,6]。相关实验与计算表明,氧化性环境对PPS的影响较大,如空气中PPS纤维的裂解比氮气中的裂解要快^[7]。在高温热空气中,PPS出现了二苯醚、1,2,4-三取代基、亚砷与砷结构,在相同温度下的氮气环境中,上述结构大幅度减少^[8-10]。Tanthapanichakoon等^[11]指出O₂导致了PPS的氧化,交联和分支化。文献[12-14]通过计算化学分析了氧在交联中的作用,结果表明,C-S键的键能在分子链中较低,且会随着S原子的氧化

而进一步降低。针对烟气对PPS的氧化作用,蔡伟龙等^[15]通过量子化学计算,提出了SO₃、NO₂对PPS氧化的反应路径与相应的电子能垒。以上研究仅采用对苯硫醚分子模型和B3LYP泛函计算方法,忽略了PPS分子链和弱相互作用对反应产生的影响。本工作采用色散校正与分子链模型,探究NO₂、SO₃氧化PPS的反应路径,指出反应过程中几何结构与电荷的改变,初步揭示了烟气氧化PPS滤料的微观机理。进一步计算了不同温度下反应的自由能垒、反应速率常数,通过半衰期讨论不同反应发生的难易程度,为PPS滤料在工业生产中的使用环境条件提供了理论参考依据。

2 PPS分子模型与计算方法选取

计算采用密度泛函理论中的B3LYP方法^[16-18]。对体系中出现的C、H、S、N、O原子采用6-31G(d,p)基组^[19]。在进行单点能量计算时,由于能量对基组反应较为敏感,且耗时相对较少,采用计算精度更高一级的M06-2X/def-TZVP^[20,21]方法。

考虑弱相互作用的影响,对计算方法采用色散校正D3,加强泛函的长程描述,校正相关势^[22]。同时考虑PPS分子链结构的作用,选用聚合度为7的PPS分子模型,该模型既接近实际环境中PPS滤料的微观结构,也因模型较小而耗费计算资源较少。

通过几何优化确定氧化反应过程中所有反应物和产物的自旋多重度,并寻找反应过程中的过渡态结构,验证过渡态是否存在唯一虚频。对所有过渡态均进行IRC计算,确认其连接的反应物和产物,并优化反应路

径中反应物、过渡态及产物的几何构型。在此基础上,计算氧化反应过程中的自由能垒与相应的反应速率常数,讨论不同温度对反应的影响。几何优化、振动分析、IRC 计算采用 Gaussian16 软件包^[23],电荷转移相关分析计算采用 Multiwfn_3.6 软件包^[24],相关热力学数据计算采用 Shermo_2.0.1 软件包^[25]。

3 结果与讨论

3.1 自旋多重度的计算

针对 NO₂, SO₃氧化 PPS 分子的反应过程,在自旋多重度为 1, 3, 5/2, 4, 6 的情况下,分别对反应物和产物的分子模型进行几何优化,找出能量最低值对应的自旋多

重度,即为正确的自旋多重度。对比表 1 中的能量计算结果,发现 NO₂氧化 PPS 过程中反应物和产物的自旋多重度为 2,而 SO₃相对应的自旋多重度为 1。

PPS'为 PPS 中一硫醚结构被氧化成亚砷结构的分子模型,PPS''为 PPS 中一硫醚结构被氧化成砷结构的分子模型。PPS+NO₂表示对反应物的两分子 PPS, NO₂分别进行几何优化后的分子模型,即两分子处于相距无限远的状态,PPS'+NO, PPS'+NO₂, PPS''+NO 等的含义类似。PPS-NO₂表示对反应物的两分子 PPS, NO₂一起优化后的分子模型,即两分子吸附在一起,PPS'-NO, PPS'-NO₂, PPS''-NO 等也是如此。TS 表示反应过程中过渡态的分子模型。

表 1 NO₂和 SO₃氧化 PPS 过程中反应物与产物的正确自旋多重度
Table 1 Correct spin multiplicity of reactants and products in the oxidation of PPS by NO₂ and SO₃

Molecular model	Spin multiplicity	Electron energy/(kJ/mol)	Spin multiplicity with the minimum energy
PPS-NO ₂	2	-11060918.43538	2
	4	-11060642.07525	
	6	-11060430.66999	
PPS'-NO	2	-11060892.04911	2
	4	-11060620.96623	
	6	-11060286.66132	
PPS'-NO ₂	2	-11258291.78940	2
	4	-11257999.93882	
	6	-11257706.56545	
PPS''-NO	2	-11258366.53738	2
	4	-11258093.14407	
	6	-11257782.23236	
PPS-SO ₃	1	-12160238.62608	1
	3	-12160199.47987	
	5	-12159905.16132	
PPS'-SO ₂	1	-12160237.83843	1
	3	-12159968.69842	
	5	-12159810.69583	
PPS'-SO ₃	1	-12357630.46361	1
	3	-12357463.11424	
	5	-12357146.34757	
PPS''-SO ₂	1	-12357694.10573	1
	3	-12357509.53308	
	5	-12357290.98646	

3.2 NO₂和 SO₃氧化 PPS 的反应路径

NO₂和 SO₃氧化 PPS 过程中的电子能垒如图 1 所示,反应路径中的反应物、过渡态和产物构型优化结果如图 2 所示。所有过渡态均通过 IRC 验证,确认一端指向反应物,另一端指向产物。

图 1(a)给出了 NO₂氧化 PPS 生成亚砷结构的电子能垒。定义反应前两分子间处于无限远处,状态势能面的能量为 0 kJ/mol。首先 NO₂分子被吸附在 PPS 分子上,

释放出 10.326 kJ/mol 的热量。由于 NO₂分子的变形振动与伸缩振动,O 原子振动到一个合适的位置,带负电性的 O 原子向 PPS 分子链上缺电子的 S 原子进攻,S 原子和 O 原子的距离由 0.3229 nm 拉近到 0.1788 nm,C-S 键键长与∠C-S-C 也发生微弱变化,使 S 原子向 O 原子靠近,形成了过渡态结构 TS1(唯一虚频为-820.91 i/cm)。结构变化的同时,S 原子也被氧化,电荷从 0.025 e 增至 0.278 e。随反应进一步进行,旧键 N-O 键断裂,新

键S-O键形成,PPS上生成亚砷结构,S原子电荷从0.278 e增至0.315 e,O原子电荷从-0.244 e降低到-0.355 e。PPS'和NO逐渐远离到之间不再有相互作用。该反应所需跨越的电子能垒为171.839 kJ/mol,与文献[15]中的电子能垒计算值274.880 kJ/mol相差103.041 kJ/mol。

图1(b)给出了具有亚砷结构的PPS进一步被NO₂氧化生成砷结构的电子能垒。反应初始时,两分子靠近并达到稳定状态,释放出11.258 kJ/mol的热量。由于变形振动与伸缩振动,NO₂的O原子振动到一个合适的位置,开始向PPS分子链上带正电荷的S原子进攻,O原子和S原子的距离由0.3251 nm拉近至0.1823 nm,键长变化的同时,S元素电荷从0.321 e增至0.448 e,O原子电荷从-0.113 e变为-0.248 e,此时形成了达到反应路径的最高点过渡态TS2(唯一虚频为-809.95 i/cm)。随反应进一步进行,S-O键生成并逐渐收缩至0.1475 nm,形成砷结构,S原子电荷从0.448 e增至0.486 e,O原子电荷从-0.248 e变为-0.324 e。生成的PPS''和NO逐渐远离。

该反应所需跨越的电子能垒为166.810 kJ/mol。类似的,图1(c)和1(d)与图2(g)~2(l)给出了SO₃氧化PPS反应电子能垒与氧化过程。其中SO₃氧化PPS生成亚砷的电子能垒为163.647 kJ/mol,比文献[15]中相应计算值210.420 kJ/mol低46.773 kJ/mol。

在几何优化的同等计算水平下,对被氧化S原子一侧的相邻C原子进行电荷计算;对该侧C-S键进行自然键轨道理论(Natural Bond Orbital, NBO)的键级计算;对该侧苯环进行核独立化学位移(Nuclear Independent Chemical Shift, NICS)计算,以衡量氧化反应对苯环芳香性的影响。计算结果表明,随氧化反应进行,C-S键的键级与苯环的NICS(1)值均降低,如表2所示。

上述结果表明,在反应过程中除O原子外,与S原子直接相连的C原子电荷也微弱降低,表明S原子被氧化时部分电子被苯环和O原子所吸引。这使得C-S键的键级降低,易断裂;C原子易被亲电试剂攻击;也使得苯环的芳香性增加。

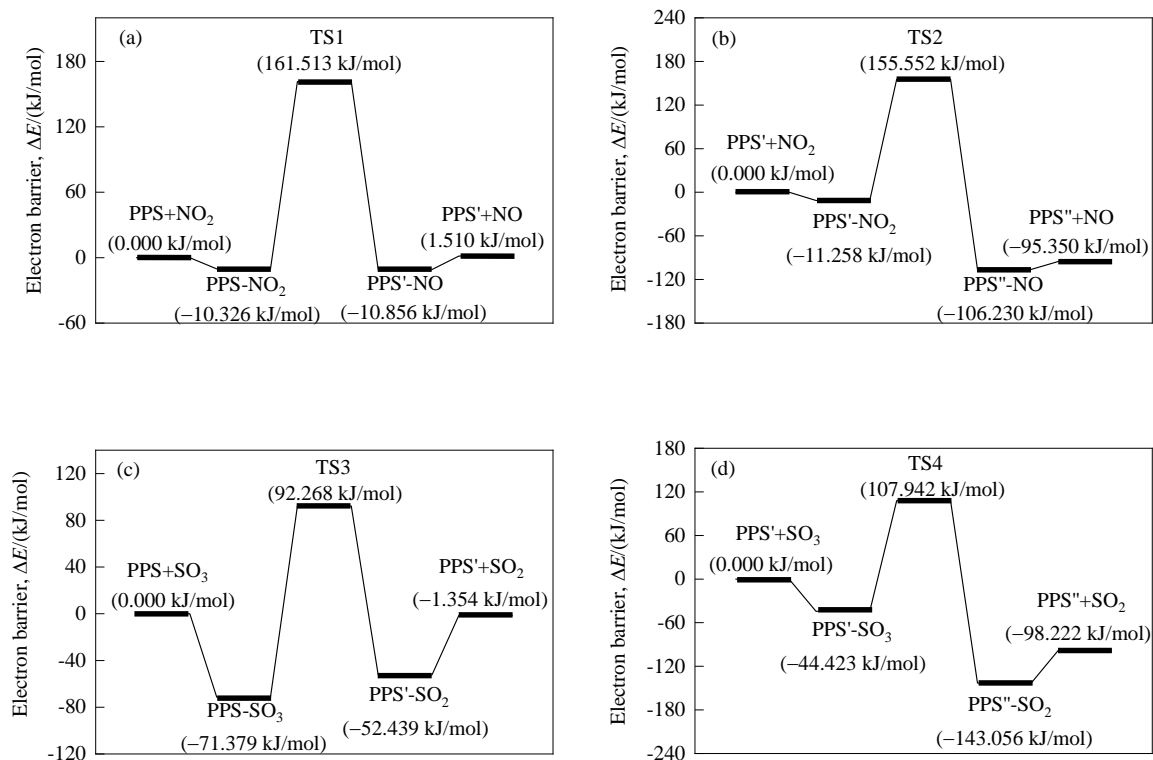


图1 NO₂和SO₃氧化PPS过程中的电子能垒

Fig.1 Electron barriers in the oxidation of PPS by NO₂ and SO₃

3.3 温度对自由能垒、反应速率常数的影响

由于计算电子能垒时完全忽略掉核的运动,因此采

用更加严格的自由能垒来讨论不同温度下反应发生的难易程度。使用 Shermo 软件计算在0~500℃下不同氧

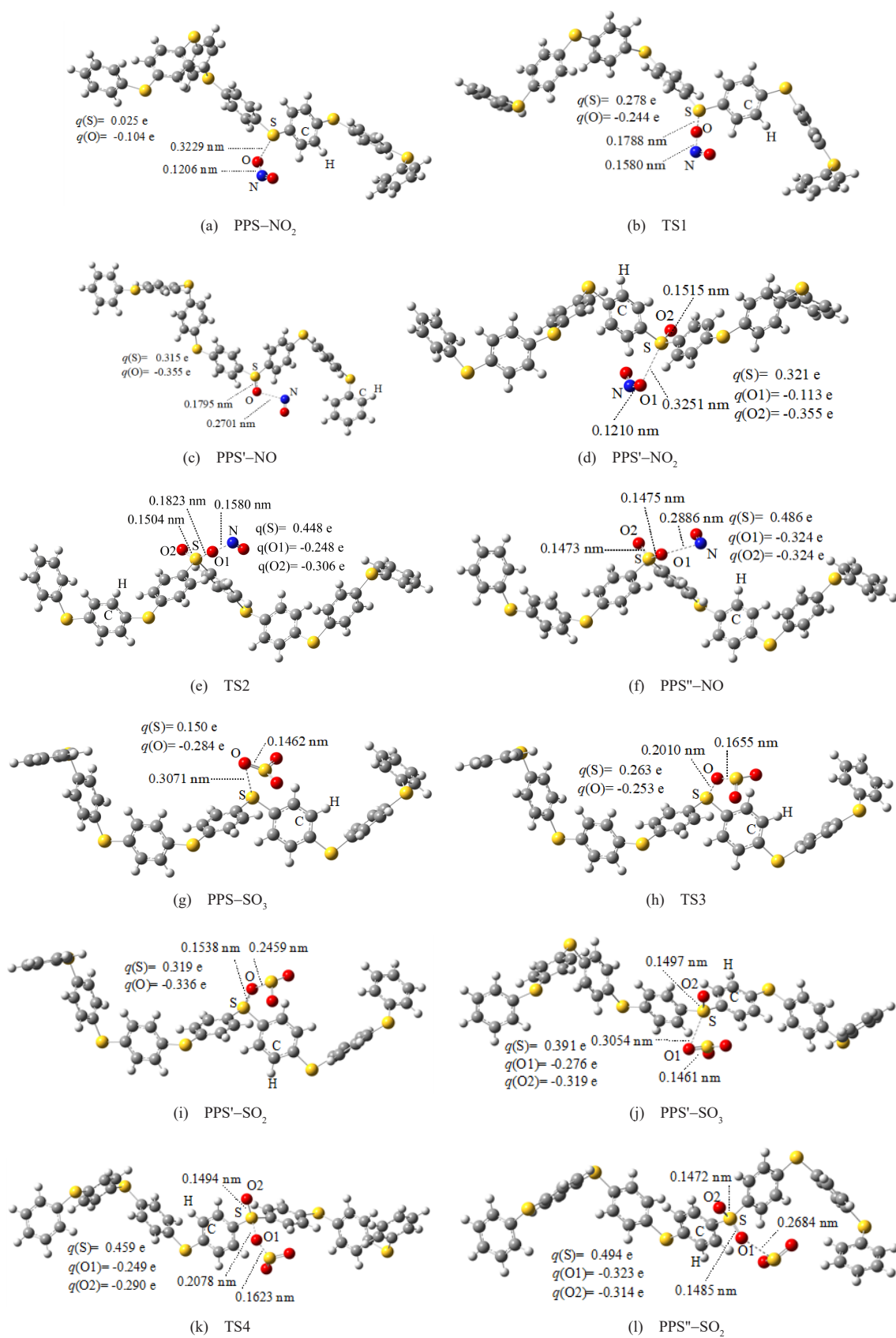
图2 NO_2 和 SO_3 氧化PPS反应路径中的反应物、过渡态和产物构型Fig.2 Configurations of reactants, transition states and products in the reaction paths of oxidation with PPS by NO_2 and SO_3

表2 被氧化S原子一侧的相邻C原子电荷、C-S键键级与苯环NICS(1)计算数据
Table 2 The charges of the C atom, the C-S bond orders, and the NICS(1) calculation data of benzene ring on one side of the oxidized S atom

Molecular model	The charge of C atom	C-S bond order	NICS(1)/ppm	Molecular model	The charge of C atom	C-S bond order	NICS(1)/ppm
PPS-NO ₂	-0.02100	1.028	-10.1244	PPS-SO ₃	-0.02173	1.017	-10.0646
PPS'-NO	-0.03476	0.887	-10.7975	PPS'-SO ₂	-0.03658	0.918	-10.1483
PPS'-NO ₂	-0.03546	0.880	-10.6128	PPS'-SO ₃	-0.03272	0.896	-10.3416
PPS''-NO	-0.03896	0.833	-12.8246	PPS''-SO ₂	-0.03727	0.846	-10.8438

化反应的自由能垒,并使用过渡态理论公式计算不同反应的反应速率常数^[25,26]。

$$k=0.01N_A\kappa\sigma\frac{k_BT}{h}k_BT\mathrm{e}^{\frac{-\Delta G^0}{RT/1000}}\tag{1}$$

$$\kappa=1+\left(3\times10^{10}f\frac{h}{k_BT}\right)^2/24\tag{2}$$

式中, k 为反应速率常数[L/(mol·s)], N_A 为阿伏伽德罗常数, κ 为隧道效应校正系数, σ 为反应路径简并度, k_B 为

玻尔兹曼常数(J/K), T 表示热力学温度(K), h 为普朗克常数(J·s), ΔG^0 为气相标准压力时过渡态与反应物的自由能之差(kJ/mol), R 为气体常数[J/(mol·K)], f 为反应所对应的过渡态虚频(i/cm)。采用的ZPE频率校正因子、从0 K升温对焓改变的频率校正因子和熵的频率校正因子分别为0.9838, 1.0003和1.0033^[27]。由于存在低频振动模式,选用Grimme的准RRHO方法描述低频模式对热力学量的贡献^[28]。

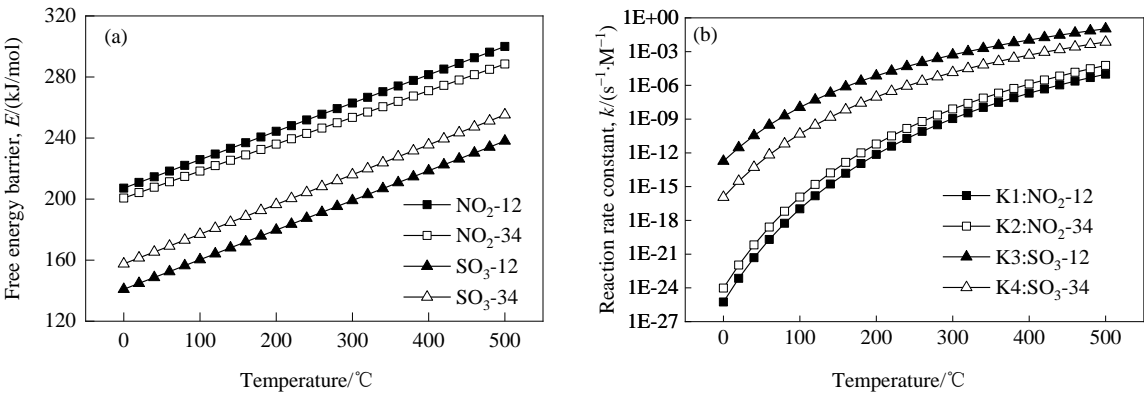


图3 NO₂和SO₃氧化PPS反应路径的自由能垒与相应反应速率常数的对比
Fig.3 Comparisons of free energy barriers and corresponding reaction rate constants of reaction paths for oxidation of PPS by NO₂ and SO₃

NO₂和SO₃氧化PPS反应路径的自由能垒与相应反应速率常数对比如图3所示。图中NO₂-12表示NO₂氧化PPS生成亚砷结构的反应过程;NO₂-34表示NO₂氧化亚砷结构生成砷结构的反应过程;SO₃-12表示SO₃氧化PPS生成亚砷结构的反应过程;SO₃-34表示SO₃氧化亚砷结构生成砷结构的反应过程。计算结果表明,虽然自由能垒随着温度的上升而增加,但反应速率常数却随之上升,表明反应随温度上升而较易发生。

相同温度下,K1<K2<K4<K3,表明SO₃对于PPS分子链上S原子的氧化能力要强于NO₂。使用化学反应速率常数来衡量反应的难易程度,图3(b)的结果表明,相同温度下,NO₂-12的反应速率常数是NO₂-34的1/10;SO₃-12的反应速率常数是SO₃-34的10²倍。在180~

220℃之间,SO₃氧化PPS生成亚砷结构的反应速率常数是NO₂的10⁷倍;对生成砷结构的反应过程,SO₃氧化PPS'的反应速率常数是NO₂的10⁴倍。

进一步通过双分子反应速率积分方程来比较200℃不同浓度下反应的所需时间:

$$\frac{1}{[B]_0-[A]_0}\ln\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}=kt\tag{3}$$

式中,[A]₀为PPS/PPS'的反应初始浓度(mol/L),[B]₀为NO₂/SO₃的反应初始浓度(mol/L),[A]为反应时间为 t 时的PPS/PPS'浓度(mol/L),[B]为反应时间为 t 时的NO₂/SO₃浓度(mol/L), k 为反应速率常数(L·s/mol), t 为反应时间(s)。由于PPS密度为1.35 g/cm³,PPS的起始浓度取12.5 mol/L,亚砷结构的起始浓度为6.25 mol/L。温度为

200℃, 以此确定对应的 k 值。取 NO₂ 浓度范围为 20~260 mol/L, 计算 PPS 的半衰期; 取 SO₃ 浓度范围为 0.2~5.0 mol/L, 计算 SO₃ 的半衰期。

计算结果如表 3 所示, 即使在 260 mol/L 的 NO₂ 环境下, 生成亚砷与砷的半衰期也分别需要 118 年和 14 年, 这与 Mohammad 通过实验计算出 1600 h 的反应完成时

间吻合较差^[29], 可能是因为 NO₂ 氧化 PPS 的反应过程中存在其他能垒更低的反应路径。而 SO₃ 在不高于 5 mol/L 环境下, 生成亚砷的半衰期不超过 2.5 h, 生成砷的半衰期不超过 20 天, 表明 SO₃ 对 PPS 分子链的氧化性强于 NO₂, 即在使用 PPS 的环境下需要严格控制 SO₃ 的浓度, 这也与 Yin 等^[30]的实验研究结果相符。

表 3 NO₂和 SO₃氧化 PPS 反应路径中的半衰期计算
Table 3 Calculation results of half-life in reaction paths of oxidation of PPS by NO₂ and SO₃

NO ₂			SO ₃		
Concentration of NO ₂ / (mol/L)	Half-life of NO ₂ -12/year	Half-life of NO ₂ -34/year	Concentration of SO ₃ / (mol/L)	Half-life of SO ₃ -12/h	Half-life of SO ₃ -34/h
20	1856.327	198.909	0.2	2.186	330.340
30	1148.015	128.340	0.4	2.196	333.362
40	831.849	94.752	0.6	2.206	336.454
50	652.421	75.102	0.8	2.216	339.620
60	536.727	62.204	1	2.226	342.863
70	455.909	53.088	1.2	2.236	346.186
80	396.256	46.302	1.4	2.247	349.593
90	350.413	41.055	1.6	2.257	353.086
100	314.081	36.876	1.8	2.268	356.670
110	284.577	33.469	2	2.279	360.349
120	260.141	30.639	2.2	2.290	364.126
130	239.571	28.249	2.4	2.301	368.007
140	222.016	26.206	2.6	2.312	371.996
150	206.858	24.438	2.8	2.324	376.098
160	193.638	22.894	3	2.335	380.318
170	182.007	21.533	3.2	2.347	384.664
180	171.693	20.325	3.4	2.359	389.139
190	162.486	19.246	3.6	2.371	393.753
200	154.217	18.275	3.8	2.383	398.510
210	146.748	17.397	4	2.395	403.421
220	139.969	16.600	4.2	2.408	408.491
230	133.789	15.873	4.4	2.420	413.732
240	128.132	15.207	4.6	2.433	419.151
250	122.934	14.594	4.8	2.446	424.761
260	118.141	14.029	5	2.459	430.571

4 结 论

通过密度泛函理论的 B3LYP-D3/6-31G(d,p)方法, 对 NO₂ 和 SO₃ 氧化 PPS 滤料的微观机理进行了研究, 得到以下结论:

(1) 找出了 NO₂, SO₃ 氧化 PPS 生成亚砷与砷结构的过渡态, 并使用 IRC 确认了其连接的反应物和产物, 揭示了 NO₂ 和 SO₃ 直接氧化 PPS 的反应路径及反应过程中几何结构与电荷的变化。计算结果表明随着氧化程度加深, S 原子电荷上升, O 原子电荷下降, C-S 键的键级微弱降低, C 原子更易被亲电试剂攻击, 苯环的芳香性增加。

(2) 由于计算方法采用了色散校正 D3, 且使用了更接近实物的聚合度为 7 的 PPS 分子模型, 考虑了 PPS 分子链与弱相互作用对氧化过程的影响, 计算的电子能垒比前人研究中的电子能垒小 50~100 kJ/mol, 计算结果更精确。

(3) 计算不同温度下的自由能垒与反应速率常数, 并使用化学反应速率常数对 NO₂ 和 SO₃ 氧化 PPS 的能力进行定量比较。相同温度下, NO₂ 氧化 PPS 生成亚砷的反应速率常数是生成砷结构的 1/10; SO₃ 氧化 PPS 生成亚砷的反应速率常数是生成砷结构的 10² 倍。

(4) 使用双分子反应速率积分方程来比较反应中的

半衰期,结果表明,实际环境中 NO_2 除了直接氧化PPS外,还可能存在其他电子能垒更低的反应路径。同时, SO_3 对PPS分子链表现出强氧化性,在PPS的实际使用环境中需要严格控制 SO_3 的浓度。

参考文献

- [1] 刘小龙,李明,李峰. 废砂再生与废气净化新技术[J]. 铸造设备与工艺, 2016, (6): 8–11.
Liu X L, Li M, Li F. New technology of the waste sand regeneration and flue gas purification [J]. Foundry Equipment and Technology, 2016, (6): 8–11.
- [2] 于勇,朱廷钰,刘霄龙. 中国钢铁行业重点工序烟气超低排放技术进展[J]. 钢铁, 2019, 54(9): 1–11.
Yu Y, Zhu T Y, Liu X L. Progress of ultra-low emission technology for key processes of iron and steel industry in China [J]. Iron & Steel, 2019, 54(9): 1–11.
- [3] 伍齐贤,陈永荣,熊元修,等. 低熔点聚苯硫醚的合成和固化[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1982, (2): 71–75.
Wu Q X, Chen Y R, Xiong Y X, et al. Synthesis and curing of low melting point polyphenylene sulfide [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 1982, (2): 71–75.
- [4] Vives V C, Dix J S, Brady D G. Polyphenylene sulfide (PPS) in harsh environments [M]//The Effects of Hostile Environments on Coatings and Plastics. Kansas City, MO, USA: ACS, 1983: 65–85.
- [5] Gros C, Tarrieu J, Nassiet V, et al. A study of mechanisms of poly(phenylenesulfide) thermal degradation in air [J]. Advanced Materials Research, 2010, 112: 9–17.
- [6] 常德强. 聚苯硫醚滤料失效机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013: 93–102.
Chang D Q. Research on failure mechanism of polyphenylene sulfide filter media [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 93–102.
- [7] 李惠,刁永发,张延青. PPS过滤纤维热动力学特性及其失效性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2012, 38(2): 134–138.
Li H, Diao Y F, Zhang Y Q. Thermal dynamic characteristics and failure of PPS filtering fibers [J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2012, 38(2): 134–138.
- [8] 张津华. 聚苯硫醚热行为的研究[J]. 工程塑料应用, 1980, (1): 32–37.
Zhang J H. Study on the thermal behavior of polyphenylene sulfide [J]. Engineering Plastics Application, 1980, (1): 32–37.
- [9] 杜宗英. 用富利叶变换红外光谱研究聚苯硫醚(PPS)热处理过程中发生的反应和变化[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1987, (1): 111–115.
Du Z Y. Study on the reaction and change of polyphenylene sulfide (PPS) during heat treatment by FT-IR [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 1987, (1): 111–115.
- [10] Gies A P, Geibel J F, Hercules D M. MALDI-TOF MS study of poly(p-phenylene sulfide) [J]. Macromolecules, 2010, 43(2): 943–951.
- [11] Tanthapanichakoon W, Furuuchi M, Nitta K, et al. Degradation of semi-crystalline pps bag-filter materials by NO and O_2 at high temperature [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(8): 1637–1644.
- [12] 谭世语,古昌红,周志明,等. 聚苯硫醚交联反应机理的量子化学计算研究[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 1999, 22(1): 106–111.
Tan S Y, Gu C H, Zhou Z M, et al. A quantum chemical calculation study on crosslinking reaction mechanism of polyphenylene sulfide [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 1999, 22(1): 106–111.
- [13] 古昌红,郑旭煦,谭世语. 聚苯硫醚自由基与 O_2 反应势能面的计算[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2003, 28(4): 598–602.
Gu C H, Zheng X X, Tan S Y. Calculate the reactional potential plain of pps free radical and oxygen [J]. Journal of Southwest Normal University (Natural Science Edition), 2003, 28(4): 598–602.
- [14] 古昌红,谭世语,周志明. 热交联聚苯硫醚的红外光谱研究[J]. 渝州大学学报(自然科学版), 1998, (2): 66–69.
Gu C H, Tan S Y, Zhou Z M. Infrared spectra of thermally crosslinked polyphenylene sulfide [J]. Journal of Yuzhou University (Natural Science Edition), 1998, (2): 66–69.
- [15] 蔡伟龙,胡恭任. 聚苯硫醚滤料氧化量子化学计算与实验验证[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8): 104–108.
Cai W L, Hu G R. Quantum chemical calculation and experimental verification of polyphenylene sulfide filter material oxidation [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(8): 104–108.
- [16] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(45): 11623–11627.
- [17] 冒爱琴,孙文起,丁梦玲,等. 2-氯七氟丙烷的热分解性能和机理[J]. 过程工程学报, 2015, 15(6): 1039–1043.
Mao A Q, Sun W Q, Ding M L, et al. Thermal decomposition properties and mechanism of 2-h-heptanuoopropane [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(6): 1039–1043.
- [18] 刘亮,蔡宜捷,田红,等. 丙氨酸热解反应机理[J]. 过程工程学报, 2019, 19(4): 792–800.
Liu L, Cai Y J, Tian H, et al. Reaction mechanism of alanine pyrolysis [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4): 792–800.
- [19] Petersson G A, Al Laham M A. A complete basis set model chemistry. II. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(9): 6081–6090.
- [20] Weigend F, Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: design and assessment of accuracy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005, 7(18): 3297–3305.
- [21] Zhao Y, Truhlar D G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2008, 120(1/2/3): 215–241.
- [22] Theilacker K, Arbuznikov A V, Bahmann H, et al. Evaluation of a combination of local hybrid functionals with DFT-D3 corrections for the calculation of thermochemical and kinetic data [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(32): 8990–8996.
- [23] Frisch M J T G. Gaussian 16 [CP]. Revision A.03 ed. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
- [24] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580–592.
- [25] Lu T, Chen Q. Shermo: a general code for calculating molecular thermochemistry properties [CP]. 2.0.1 ed. ChemRxiv, 2020.
- [26] Lu T. Tstcalculator [DB]. 2015. <http://sobereva.com/310>.

- [27] Merrick J P, Moran D, Radom L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(45): 11683–11700.
- [28] Grimme S. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory [J]. *Chemistry–A European Journal*, 2012, 18(32): 9955–9964.
- [29] Rozy M I F, Ito K, Une K, et al. A continuous-flow exposure method to determine degradation of polyphenylene sulfide non-woven bag-filter media by NO₂ gas at high temperature [J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(12): 2881–2889.
- [30] Yin Y, Wang Z W. Effect of corona discharge on polyphenylene sulfide filter material of electrostatic-bag composite precipitators [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 4(57): 1319–1330.