

Некоторые особенности деструкции полимеров с системой сопряжения*

Г. В. БЕЛОВА, А. А. БЕРЛИН

*Ордена Ленина Институт химической физики Академии Наук СССР,
Москва*

Поступила в редакцию 6 сентября 1971 г.

На основании ранее опубликованных экспериментальных данных обсуждаются некоторые особенности деструкции полимеров с системой сопряжения. Специфика этого процесса проявляется в форме кривых термораспада и в химических превращениях исходной структуры при нагревании. Сделана попытка дать объяснение этим закономерностям с позиции современных представлений о реакционной способности полимеров с системой сопряжения.

On the basis of the recently published experimental data some special features of the degradation of polymers with conjugation system have been studied. The specific character of this process is reflected in the form of curves of thermal degradation and in the chemical transformation of the starting structure during heating. An attempt has been made to explain these phenomena from the standpoint of present views on the reactivity of polymers with conjugation system.

В последние годы резко возросла потребность в полимерных материалах, способных длительное время работать при высоких температурах. В значительной степени этим требованиям удовлетворяют ряд недавно синтезированных полимеров с системой сопряжения (ПСС) [1]. С целью попытаться найти взаимосвязь между химической структурой полимеров и их термической устойчивостью нами изучалась в одинаковых экспериментальных условиях термостабильность некоторых классов ПСС. Результаты этих исследований опубликованы ранее [4—12]. Изучалась термостабильность полиариленов (полимеры на основе бензола, нафталина, антрацена) [4], полиарилвиниленов (полимеры фенил- и пиридилацетиленов) [5, 6], полигетероариленов [поли(ароилен-бис-бензимидазолы) и поли(арилен-бис-бензимидазы)] [7, 8], полиазоариленов (полимеры на основе бензидина и некоторых фенолов) [9], полимеров и полимерных комплексов с металлами, синтезированных из тетрацианэтилена и тетрацианбензола [10, 11], а также ряда полимерных хинонов [12].

Экспериментальная часть

Степень деструкции оценивалась по потере веса полимеров при нагревании их с постоянной скоростью или в изотермических условиях. Запись потери веса проводилась автоматически на электронных термовесах [2, 3]. Изменения в химической

* Доклад на Совещании по химическим превращениям полимеров в г. Братиславе, 22.—24. июня 1971 г.

структуре полимера при деструкции оценивались по данным ИК- и ЭПР-спектроскопии, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов, а также микроаналитического метода определения элементарного состава.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные по термостабильности ПСС дают возможность сделать некоторые выводы об особенностях их деструкции. Специфика этого процесса проявляется прежде всего в форме кривых термораспада. При нагревании ПСС в отсутствие кислорода воздуха наблюдаются обычно высокие начальные скорости деструкции, после чего потеря веса полимером прекращается. Если температура опыта последовательно повышается, кривая термораспада обычно имеет вид, схематически показанный на рис. 1а, б, а для полимера 2-метил-5-этиллипиридина (ПЭП) и его блок-сополимера с *n*-диэтилбензолом — на рис. 1в. Кривые, аналогичные приведенным на рис. 1а, получены при деструкции полимеров, имеющих в основной цепи участки ароматического сопряжения, например, в случае полиариленов, синтезированных методом окислительной катионной дегидрополиконденсации [13—15] и др. Второй тип кривых характерен для термически менее стабильных полимеров, например, полифенилацетилена (ПФА) [6, 16—18], а также для некоторых насыщенных полимеров, например, поливинилхлорида [19], продукт термообработки которого, как известно, содержит участки сопряжения.

Исследование элементарного состава полимерного остатка после деструкции указывает на протекание процессов карбонизации, т. е. обогащения продуктов углеродом, и увеличение степени ароматичности структуры. При этом обычно наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах продуктов, рост интенсивности сигнала ЭПР до определенного предела, а также падение растворимости в органических растворителях, увеличение температуры размягчения и углубление окраски. Эти факты свидетельствуют о том, что явление автоторможения связано не только с израсходованием слабых связей в полимере, а обусловлено коренной перестройкой исходной структуры.

Механизм деструкции ПСС в самом общем смысле этого понятия, повидимому, можно представить следующим образом. На начальной стадии деструкции ПСС образуются радикалы, которые являются продуктами термического крекинга слабых связей. Рекомбинация радикалов и последующие процессы дегидрирования приводят к образованию продуктов с более развитой системой сопряжения. Наиболее вероятно, что карбонизованные полимерные остатки представляют собой систему конденсиро-

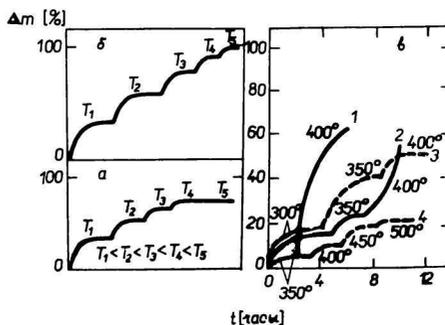


Рис. 1. Типичные кривые потери веса ПСС при нагревании без воздуха (а, б); в — ПЭП (2, 3) и его блок-сополимер с *n*-диэтилбензолом (1, 4).

— — — воздух; — — — аргон.

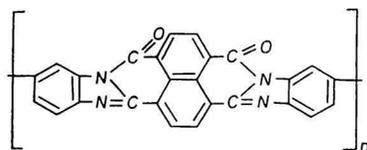
ванных ароматических или гетероциклических колец. Полагают, что в пределе они должны приближаться к структуре графита. Механизм этого процесса в настоящее время не выяснен.

Увеличение длины цепи сопряжения энергетически выгодно, поскольку при этом снижается внутренняя энергия всей системы. Из этого положения вытекают следующие выводы:

1. Термическая устойчивость ПСС, по нашему мнению, связана, главным образом, с возможностью превращения исходных структур при термообработке в энергетически более выгодные.

2. Поскольку способность к образованию таких структур характерна для ПСС различного химического строения, определяющим фактором термостабильности в данном случае не может являться величина энергии диссоциации связей в макромолекуле, как предполагается в [20].

Действительно, экспериментальные данные показывают, что ПСС, характеризующиеся различной прочностью связей в основной цепи, например, поли-*n*-фенилен (ПФ), поли(нафтоилен-бис-бензимидазол) (ПНБ),



полимерный комплекс тетрацианэтилена с медью (ПТЦЭ) и др. при нагревании в вакууме до 800°C образуют одинаковое количество стабильного полимерного остатка, что свидетельствует о близости их термостабильности (рис. 2а).

В пользу этого вывода говорят также литературные данные, например, результаты работ по синтезу и изучению свойств полигетероариленов [21—28]. Показано [21—24], что термостабильность полигетероариленов мало зависит от структуры основного звена, молекулярного веса, степени кристалличности и т. д. Механизмы деструкции этих полимеров также очень близки. В частности, инициирование деструкции обычно заключается в разрыве связей гетероцикла [25—28]. За этим процессом следуют различные реакции структурирования. Эти факты позволяют сделать вывод, что высокая

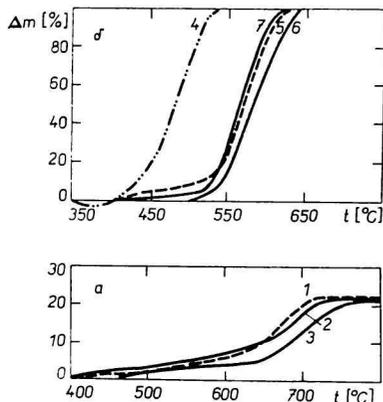


Рис. 2. ТГА некоторых ПСС в вакууме (а) и на воздухе (б). 1. ПФ; 2. ПНБ; 3. ПТЦЭ; 4. полимер антрацена, нерастворимый; 5. полимер антрацена, растворимый; 6. ПНБ, термообработан в вакууме при 350°C; 7. ПНБ, исходный.

$\Delta T = 3^\circ/\text{мин}$ (а); $\Delta T = 2^\circ/\text{мин}$ (б).

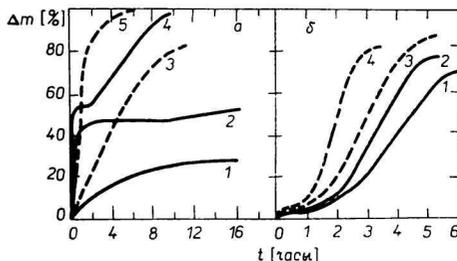
термостабильность полигетероариленов не связана с особой прочностью связей гетероциклического кольца. Повидимому, это объясняется повышенной термодинамической устойчивостью продуктов в результате вовлечения неподеленных электронов гетероатома в общую систему сопряжения.

Общность характера термораспада для ПСС различного строения и некоторых насыщенных полимеров, например, поливинилхлорида [19], полиакрилонитрила [29, 30] и др., способных при нагревании превращаться в ПСС, дает основание считать, что специфика деструкции этих полимеров является следствием особенностей строения фрагментов полисопряжения. Согласно современной точке зрения [31, 32], ПСС представляют собой набор макромолекул, различающихся по молекулярному весу и величине блока сопряжения. Диамагнитные и парамагнитные полимергомологи с различной длиной цепи сопряжения образуют между собой π -комплексы, что повышает реакционную способность всей системы. Как показано недавно [33—36], основная диамагнитная часть макромолекул, участвующая в химических реакциях, активируется при этом парамагнитной составляющей. Вследствие этого ПСС способны к химическим превращениям, не характерным для полимеров с насыщенными цепями, например к реакциям блок-сополимеризации. Повидимому, к такому же типу реакций можно отнести и процессы деструктивной полимеризации, которые протекают при термической обработке ПСС.

При изучении термоокислительной стабильности ПСС было обнаружено следующее: Показано, что в этом случае явление автоторможения наиболее резко выражено при деструкции тех макромолекул, у которых имеется возможность структурных превращений. Полимеры, у которых процессы ароматизации и химического структурирования прошли в стадии получения или блок-сополимеризации, участков автоторможения не имеют. Это видно из сравнения кривых потери веса ПЭП и его блок-сополимера с *n*-диэтилнитробензолом (рис. 1*в*). Тот факт, что процессы автоторможения характерны именно для ПСС, подтверждается сравнением кривых потери веса ПФА и низкомолекулярного полистирола (рис. 3*а*). В случае полистирола, который является анало-

Рис. 3. Потеря веса ПСС при нагревании на воздухе.

- а) — ПФА, — — полистирол;
 б) — ПФ, — — ПНБ.
 а) 1. 250°C; 2. 350°C; 3. 250°C;
 4. 400°C; 5. 300°C.
 б) 1. 463°C; 2. 472°C; 3. 481°C;
 4. 490°C.



гом по структуре ПФА, но отличается от него отсутствием участков полисопряжения, процессы автоторможения не протекают. При нагревании ПФА на воздухе, в отличие от термических превращений в отсутствие кислорода, после участков автоторможения вновь начинают обнаруживаться потери веса (рис. 3*а*). Форма кривых термораспада, а также данные определения элементарного состава ПФА указывают на однообразие химических превращений на начальной стадии деструкции полимера на воздухе и в отсутствие кислорода (ср. рис. 1*в* и 3*а*). Это свидетельствует о том, что на начальной стадии термоокислительная деструкция близка к термической. В данном случае также, как и при термообработке без воздуха, образуются ароматизированные структуры.

Т. о., собственно окисление, т. е. процесс, приводящий к превращению полимеров в летучие фрагменты в результате взаимодействия с кислородом воздуха, протекает уже на продуктах превращения исходных макромолекул.

Было также показано, что ПСС, предварительно термообработанные без воздуха (или на воздухе) в условиях отсутствия потери веса при прогреве, менее стабильны по сравнению с исходными полимерами. Это видно из сравнения кривых потери веса поли(нафтоилен-бис-бензимидазола) (ПНБ) и того же полимера, предварительно прогретого в вакууме при 350°C в течение 12 часов (рис. 2б, кривые 6, 7). То же самое наблюдалось и для других ПСС. В процессе такой обработки элементарный состав ПНБ не изменяется, но уменьшается растворимость его в концентрированной H₂SO₄. Аналогичный эффект наблюдался при добавлении к ПНБ 1—3% предварительно термообработанного продукта [7]. На термостабильность в вакууме подобная обработка полимеров не оказывает влияния. Снижение термостабильности ПСС наблюдается также при переходе от растворимых плавких фракций к нерастворимым неплавким фракциям одного и того же полимера, как показано на примере полимера антрацена (рис. 2б). Интересно отметить, что при нагревании в отсутствие кислорода воздуха обнаружена обратная зависимость [4].

При окислении ПСС в изотермических условиях получены два типа кривых термораспада: обычные кривые потери веса, не имеющие индукционного периода, и автокаталитические. Ускорение процесса наблюдалось при деструкции полиариленов [4], полиарилвиниленов [5, 6], некоторых полигетероариленов [7, 8] (рис. 3б).

Известно, что автокатализ при окислении полимеров с насыщенными цепями является признаком цепного процесса с вырожденным разветвлением. Часто разветвляющимися агентами являются полимерные перекиси и гидроперекиси. Вследствие потери полимером растворимости прямой анализ на содержание перекисей невозможен. В ИК-спектрах исследованных полимеров после термообработки не было обнаружено характеристических полос поглощения гидроперекисных, перекисных и каких-либо других кислородсодержащих групп, отличных от тех, которые имеются в исходной структуре.

Исключением явились только полиарилены. В ИК-спектрах продуктов их термообработки на воздухе были обнаружены характеристические полосы поглощения, относящиеся к ароматическим и полициклическим хинонам [4]. Естественно возникал вопрос, не являются ли эти хиноны продуктами разложения полимерных перекисей, ответственных за ускорение термоокислительной деструкции. В случае справедливости этого предположения следовало бы ожидать, что интенсивность карбонильного поглощения должна расти с увеличением степени разложения полимера. Однако, на примере поли-*n*-фенилена показано, что при повышении температуры опыта характеристические полосы поглощения карбонильной группы полностью исчезают, и данные ИК-спектров полимера подтверждают ароматическую структуру остатка и наличие сопряженной двойной связи.

Эти факты свидетельствуют о том, что механизм окисления ПСС отличен от механизма окисления полимеров с насыщенными цепями. Однако, в настоящее время процессы взаимодействия ПСС с кислородом являются практически неизученными. Поэтому на основании полученных экспериментальных данных не представляется возможным сделать какие-либо однозначные выводы. Повидимому, в результате химических превращений, протекающих при термообработке полимеров, возрастает донорная активность полисопряженной системы, и становится возможным взаимодействие кислорода (акцептора радикалов) с участками макромолекул с повышенной электронной плотностью.

Т. о., деструкция ПСС представляет собой сложный процесс, существенную роль в котором играют не только реакции разрыва химических связей под действием тепла (или кислорода), но и реакции структурирования между макромолекулами и продуктами их распада. Следует также отметить, что с точки зрения решения проблемы повышения термостабильности полимерных материалов особое место принадлежит вопросам подбора условий для проведения пиролиза, т. к. этот метод позволяет целенаправленно изменять структуру и свойства полимеров.

Литература

1. Берлин, А. А., Белова, Г. В., Сб. *Успехи химии и физики полимеров*, стр. 3. Изд. Химия, Москва 1970.
2. Гальперин, Л. Н., *Ж. Физ. Хим.* **36**, 2294 (1962).
3. Берлин, А. А., Григоровская, В. А., Сельская, О. Г., *Высокомолекулярное Соединение* **12А**, 2541 (1970).
4. Берлин, А. А., Белова, Г. В., Григоровская, В. А., *Высокомолекулярное Соединение* **12А**, 2351 (1970).
5. Берлин, А. А., Белова Г. В., Сельская, О. Г., *Пласт. Массы*, № 8, 3 (1965).
6. Берлин, А. А., Белова, Г. В., Шерле, А. И., Маркова, Н. А., *Высокомолекулярное Соединение* **11А**, 172 (1969).
7. Берлин, А. А., Белова, Г. В., Лиюгонький, Б. И., Шамраев, Г. М., *Высокомолекулярное Соединение* **10А**, 1561 (1968).
8. Берлин, А. А., Лиюгонький, Б. И., Шамраев, Г. М., Белова, Г. В., *Высокомолекулярное Соединение* **9А**, 1936 (1967).
9. Берлин, А. А., Белова, Г. В., Гудвилович, И. В., *Высокомолекулярное Соединение* **9А**, 2214 (1967).
10. Берлин, А. А., Шерле, А. И., Белова, Г. В., Борева, О. М., *Высокомолекулярное Соединение* **7**, 88 (1965).
11. Берлин, А. А., Белова, Г. В., Шерле, А. И., *Высокомолекулярное Соединение* **14А**, 1970 (1972).
12. Берлин, А. А., Рагимов, А. В., Лиюгонький, Б. И., Белова, Г. В., *Высокомолекулярное Соединение* **8**, 540 (1966).
13. Коваџић, Р., Куриакис, А., *Tetrahedron Lett.* **1962**, 467.
14. Коваџић, Р., Куриакис, А., *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 454 (1963).
15. Берлин, А. А., Григоровская, В. А., Парини, В. П., Белова, Г. В., Черникова, Н. С., *Высокомолекулярное Соединение* **9Б**, 423 (1967).
16. Берлин, А. А., Черкашин, М. И., Сельская, О. Г., Лиманов, В. Е., *Высокомолекулярное Соединение* **2**, 4 (1960).
17. Okamoto, J., Alia, D., *Chem. Ind.* **1964**, 1311.
18. Okamoto, J., Alia, D., *Chem. Ind.* **1961**, 2004.
19. Winslow, F. H., Baker, W. O., Jager, W. A., *Proc. 2nd Conf. Carbon*, p. 93. Univ. Buffalo, 1955.
20. Коршак, В. В., Виноградова, С. В., *Усп. Хим.* **37**, 2024 (1968).
21. Moyer, W. W., Cole, C., Anyos, T., *J. Polym. Sci.* **A3**, 2107 (1965).
22. Preston, J., *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 529 (1966).
23. Starr, L., *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 3041 (1966).
24. Беляков, В. К., Кособуцкая, А. А., Савинов, В. М., Соколов, Л. Б., Ерин, А. Ф., Берлин, А. А., Иванов, А. В., *Высокомолекулярное Соединение* **12А**, 2270 (1970).
25. Shulman, G. P., Lochte, W., *J. Macromol. Sci.* **A1**, 413 (1967).
26. Касагочкин, В. И., Коршак, В. В., Курашев, В. В., Смуткина, З. С., Фрунзе, Т. М., Хренкова, Т. М., *Высокомолекулярное Соединение* **7**, 1147 (1965).

27. Родэ, В. В., Бондаренко, Е. М., Коршак, В. В., Кронгауз, Е. С., Русанов, А. Л., *Докл. Акад. Наук СССР* **171**, 355 (1966).
28. Родэ, В. В., Бондаренко, Е. М., *Высокомол. Соедин.* **9A**, 2701 (1967).
29. Houtz, R. C., *Text. Res. J.* **20**, 786 (1950).
30. Гейдерих, М. А., Давыдов, Б. Э., Кренцель, Б. А., *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим.* **1965**, 636.
31. Берлин, А. А., *Хим. пром.* № 12, 23 (1962).
32. Берлин, А. А., Басс, С. И., Сб. *Старение и стабилизация полимеров*, стр. 129. Изд. Химия, Москва 1966.
33. Берлин, А. А., Басс, С. И., *Докл. Акад. Наук СССР* **150**, 795 (1963).
34. Берлин, А. А., Басс, С. И., *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим.* **1963**, 1652.
35. Берлин, А. А., Блюменфельд, Л. А., *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим.* **1964**, 1720.
36. Берлин, А. А., *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим.* **1965**, 59.