

УДК 678.01:53/54+678.76

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ИЗМЕНЕНИЯ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЛИЗА**

**А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица,
М. Я. Кушнерев**

Ранее было показано, что при термических воздействиях на полисопряженные системы (ПСС) протекают сложные химические превращения, обусловливающие значительные изменения физико-химических и электрофизических свойств полимеров [1—3].

Несмотря на то, что термические и другие физические воздействия на ПСС могли бы позволить широко варьировать и целенаправленно изменять свойства ПСС, до последнего времени этот вопрос не являлся объектом систематических исследований.

Настоящее сообщение посвящено исследованию изменения упорядоченности структуры и основных электрофизических свойств полифенилацетилены (ПФА) в процессе термолиза полимера в инертной среде при 330—700°.

Для выяснения влияния сеткообразования и кристалличности в ПСС были синтезированы и исследованы: сополимер фенилацетилены (ФА) с *n*-диэтилбензолом (*n*-ДЭБ) и блок-сополимер полимера ФА с *n*-ДЭБ. Выбор в качестве основного объекта исследования ПФА обусловлен тем, что: 1) химическая структура этого полимера достаточно хорошо исследована; 2) сам ПФА и продукты его термолиза при температуре до 400° достаточно хорошо растворимы в органических средах, что позволяет исследовать продукты, образующиеся в процессе термолиза полимера.

Экспериментальная часть

Фенилацетилен (ФА) очищали разгонкой на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок, т. кип. 39°/16 мм, n_D^{20} 1,5485, d_4^{20} 0,9285. Степень чистоты мономера, определенная хроматографически на хроматографе Хром-2, равна 99,9%. Термическую полимеризацию ФА проводили в среде аргона при 150° в течение 12 час.

Термическая обработка ПФА, 4 г термического ПФА (M 1000) в стеклянной или кварцевой ампуле помещали в трубчатую нагревательную печь. Ампулу с полимером подключали через специальный холодильник и ловушки к вакуумной установке.

Ампулы с полимером предварительно продували аргоном в течение 20 мин. Термическую обработку полимеров проводили при $P = 4-5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и температурах 330, 400, 500, 600 и 700° в течение 6 час. Охлаждение продуктов проводили в вакууме до 50—60°, и систему заполняли аргоном. Нерастворимую часть отделяли путем кипячения термолизованных продуктов в бензоле. Полученные полимеры сушили в вакууме при 40°. Жидкие продукты пиролиза ПФА собирали в ловушках, охлаждаемых смесью из ацетона и сухого льда, и подвергали хроматографическому анализу на хроматографе Хром-2. Условия термообработки и выхода продуктов приведены в табл. 1.

Сополимеризация ФА с *n*-ДЭБ. Реакцию проводили в толстостенных заиаянных ампулах в аргоне при 150° в течение 6 час. Для реакции брали 0,63 г

n-ДЭБ и 0,51 г ФА. Объем ампулы 40 мл. Получен нерастворимый полимер с количественным выходом.

Блок-сополимеризация ПФА с *n*-ДЭБ. Реакцию проводили также в запаянных ампулах в аргоне при 175° в течение 6 час. (1,2 г термического ПФА и 0,096 г *n*-ДЭБ). Исходные продукты предварительно были тщательно перемешаны. По-

Таблица 1

Условия получения и выходы продуктов
(Время обработки 6 час.)

Способ получения	Темпера- тура, °С	Название полимера	Общий выход полимера, %	Содержание, %	
				раство- римого	нераство- римого
Термическая обработка ПФАТ в вакууме ($p=4-5 \cdot 10^{-2}$ мм)	330	ПФАТ-330	75,0	100	--
"	400	ПФАТ-400	63,5	100	--
"	500	ПФАТ-500	55,0	91	9
"	600	ПФАТ-600	50,5	86,4	13,6
"	700	ПФАТ-700	47,0	55,3	44,7
Сополимеризация ФА с <i>n</i> -ДЭБ Молярное соотношение 1 : 1	150	СИ-6	100	--	100
Блок-сополимеризация ПФАТ с <i>n</i> -ДЭБ. Молярное соотноше- ние 2 : 1	175	БС-7	100	57,0	43,0

сле окончания реакции из полимера была выделена фракция, растворимая в кипящем бензоле. Условия получения и выходы продуктов представлены в табл. 1.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПР-2. Интенсивность сигнала оценивали сравнением с эталонами ДФПГ. Линия поглощения записывалась в форме первой производной. Результаты измерения сигнала ЭПР представлены в табл. 2.

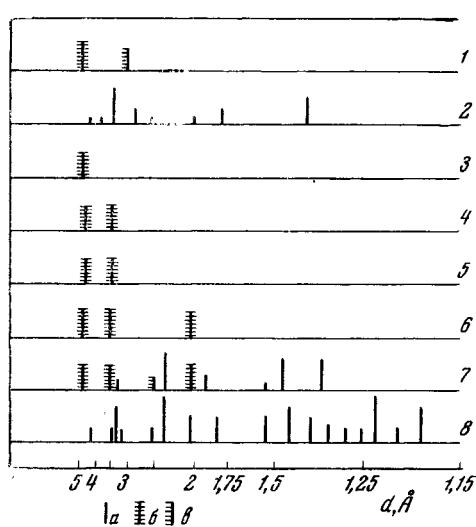


Рис. 1. Схема рентгенограмм полимеров:

1 — блок-сополимер ПФА с *n*-ДЭБ (БС-7), 2 — сополимер ФА с *n*-ДЭБ (СИ-6), 3 — ПФАТ, полуленный термической полимеризацией ФА при 150°, 4 — ПФАТ-330, 5 — ПФАТ-400, 6 — ПФАТ-500, 7 — ПФАТ-600, 8 — ПФАТ-700; а — дифракционная линия, б — диффузное кольцо, в — размытая линия

Электропроводность полимеров измеряли в вакуумной установке при 10^{-3} мм рт. ст. с применением кварцевой ячейки и медных электродов на постоянном токе в интервале температур 20—400° (в порошках, спрессованных под давлением 300—350 кГ/см²). В зависимости от величины электропроводности сопротивление образцов измеряли при помощи тераомметра (Е-6-3), электрометрического усилителя постоянного тока (У-1-2) и реохордного моста Р-38.

Энергию активации проводимости E определяли по уравнению $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/kT}$. Результаты измерения приведены в табл. 2.

Рентгенограммы полимеров снимали на установке УРС-55 с излучением K_{α} Сг и ванадиевым фильтром от β -излучения по методу Дебая.

Схема рентгенограмм изученных продуктов представлена на рис. 1. ИК-спектры полимеров были сняты на спектрофотометре «Hitachi». Образцы запрессовывали в таблетки с КBr (4 мг образца на 400 мг КBr) по обычной методике.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как видно из табл. 2, с повышением температуры термолиза ПФА от 330 до 700° наблюдается почти линейное возрастание интенсивности сигнала ЭПР, который при 600° проходит через максимум ($2,3 \cdot 10^{20}$ спи-

нов/г) и при дальнейшем повышении температуры до 700° резко понижается ($2,6 \cdot 10^{17}$ спинов/г).

В этом интервале температур сильно возрастает удельная электропроводность полимера (на 10^{13}), происходит упорядоченность структуры и превращение аморфного ПФА в кристаллический. Концентрация спинов, измеренная в вакууме, незначительно выше, чем на воздухе. Исключение составляет только ПФАТ-700, где концентрация спинов в вакуумированном образце почти на порядок выше, чем на воздухе. При длительном

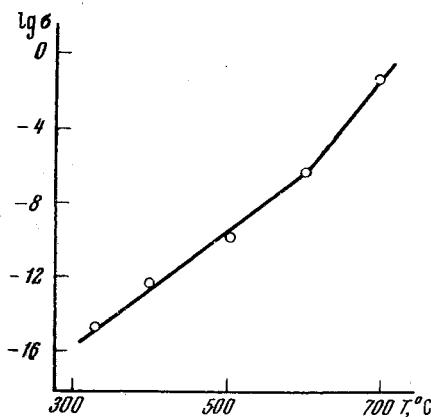


Рис. 2

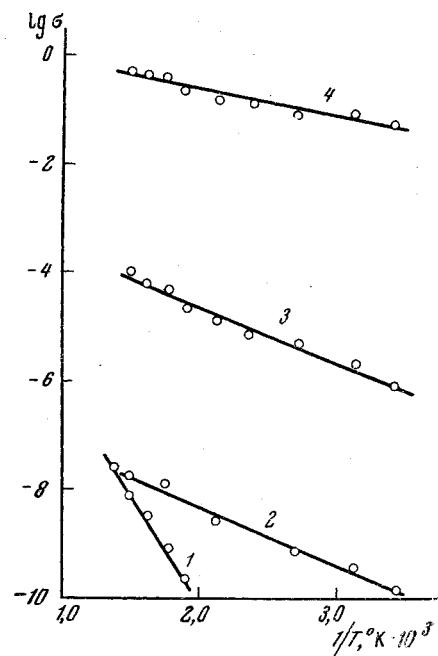


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от температуры обработки ПФА

Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от температуры для ПФА, пиролизованного при температурах: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700°

контакте с воздухом ПФАТ-700 дает асимметричный сигнал, который превращается в симметричный при вакуумировании образца. Последнее можно объяснить, по-видимому, взаимодействием адсорбирующегося кислорода с термолизированным полимером. Все полученные полимеры обладают узким сигналом ЭПР. С повышением температуры термообработки полимера ширина линии сигнала ЭПР уменьшается за счет усиления

Таблица 2

Состав и свойства полимеров

Полимер	Элементарный состав, %		С/Н	Сигнал ЭПР, число спинов на 1 г				$\sigma, 300^\circ\text{K}, \text{Oм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E, \text{эВ}$
	C	H		на воздухе	$\Delta H, э$	в вакууме ($p = 10^{-4}$ мм рт. ст.)	$\Delta H, э$		
ПФАТ-150*	93,87	6,12	15,5	$2,4 \cdot 10^{17}$	11,2	$2,4 \cdot 10^{17}$	11,2	$3,5 \cdot 10^{-15}$	—
ПФАТ-330	93,49	5,70	16,4	$2,1 \cdot 10^{18}$	7,6	$2,1 \cdot 10^{18}$	8,4	$2,0 \cdot 10^{-15}$	—
ПФАТ-400	94,33	5,60	16,8	$6,1 \cdot 10^{18}$	6,8	$7,6 \cdot 10^{18}$	7,2	$3,5 \cdot 10^{-13}$	1,50
ПФАТ-500	93,93	4,15	22,6	$4,8 \cdot 10^{19}$	3,8	$6,1 \cdot 10^{19}$	4,8	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,43
ПФАТ-600	96,66	3,34	29,0	$2,3 \cdot 10^{20}$	2,4	$4,2 \cdot 10^{20}$	2,6	$7,6 \cdot 10^{-7}$	0,38
ПФАТ-700	97,12	2,76	35,0	$2,6 \cdot 10^{17}$	6,2	$1,8 \cdot 10^{18}$	4,8	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,20
СП-6	94,22	5,78	16,3	$6,2 \cdot 10^{18}$	8,4	$6,3 \cdot 10^{18}$	8,0	$2,1 \cdot 10^{-16}$	—
БС-7	93,45	6,32	14,8	$1,1 \cdot 10^{19}$	6,4	$1,3 \cdot 10^{19}$	6,6	$1,1 \cdot 10^{-16}$	—

* Исходный полимер получен термической полимеризацией ФА при 150°.

спин-спинового взаимодействия электронов от 8,4 э (ПФАТ-330) до 2,6 э (ПФАТ-600); для ПФАТ-700 4,8 э. Следует отметить, что ширина сигнала ЭПР отличается незначительно для вакуумированных и невакуумированных образцов.

Из табл. 2 и рис. 2 видно, что при повышении температуры термолиза от 330 до 600° удельная электропроводность продуктов линейно возрастает от 10^{-15} до $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При температуре выше 600° на прямой зависимости удельной электропроводности от температуры обработки наблюдается излом, и электропроводность в интервале температур 600—700° увеличивается на 5 порядков, достигая величины $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Температурная зависимость удельной электропроводности соответствует обычному экспоненциальному закону $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$ и выражается прямой линией (рис. 3). Наибольшее изменение энергии активации наблюдается в интервале 400—500° ($\Delta E = 1,07 \text{ эв}$), в интервале 500—600° энергия активации меняется незначительно ($\Delta E = 0,05 \text{ эв}$), при 600—700° снова наблюдается резкое изменение энергии активации ($\Delta E = 0,18 \text{ эв}$). Полученные результаты по изменению электропроводности и парамагнетизма полимеров обусловлены изменением в составе и строении полимеров. При нагревании полимеров до 330—400° образуются растворимые продукты. С повышением температуры возрастает выход нерастворимого полимера при одновременном росте количества жидких продуктов термолиза (бензол, фенилацетилен, стирол и др.). Наблюдается также изменение цвета полимера: от желтого через серый к черному. Значительно изменяется и состав полимера. С повышением температуры возрастает содержание углерода и уменьшается количество водорода.

Все это сопровождается резким изменением в структуре полимера. Если при температурах термолиза 330—500° ПФА является аморфным, то при 600° получается двухфазная система: кристаллическая и аморфная, причем преобладает кристаллическая. На рентгенограмме (рис. 1) имеются еще диффузные кольца и целый ряд четко выраженных линий. Аналитическим методом была рассчитана решетка кристалла для полученного полимера. Расчеты показали, что структура ПФАТ-600 кубическая с размером элементарной ячейки $a = 7,50 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Значительная ошибка в измерениях позволяет допустить наличие псевдокубической структуры.

При повышении температуры до 700° происходит исчезновение аморфной фазы и образуется полностью кристаллическая структура. Полная кристаллизация полимера в интервале 600—700° происходит одновременно с перестройкой в другую кристаллическую решетку. Как показал анализ рентгенограммы ПФАТ-700, при этом образуется тетрагональная сингония с размерами элементарной ячейки $a = 4,71 \text{ \AA}$ и $c = 5,66 \text{ \AA}$, $c/a = 1,2$. Такой переход из одной кристаллической структуры в другую сопровождается возрастанием электропроводности, резким изменением сигнала ЭПР и ИК-спектров полимеров (рис. 4).

Как было установлено ранее, ИК-спектр полифенилацетиlena является почти идентичным спектру полистирола. Однако валентные колебания сопряженных двойных связей полимера в ИК-спектре являются неактивными либо вследствие высокой симметрии молекулы, либо ввиду образования единой ароматической системы макромолекулы при сопряжении C=C-связей основной цепи с бензольными кольцами.

При термообработке полимеров фенилацетиlena до 400° (рис. 4) в ИК-спектрах полученных продуктов сохраняются все основные полосы поглощения без заметного фона поглощения. С повышением температуры термообработки от 500 до 700° обнаружены следующие изменения: значительно уменьшается интенсивность полос поглощения 695,755 (=CH-деформационные колебания кольца) и 3030 см^{-1} (=CH валентные колебания кольца), пропадают полосы в области $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, характерные

для $=\text{CH}$ плоскостных деформационных колебаний кольца. Одновременно наблюдается появление новой полосы 790 cm^{-1} , обнаруживаемой в полизамещенных ароматических углеводородах [5], интенсивность которой возрастает с повышением температуры термообработки.

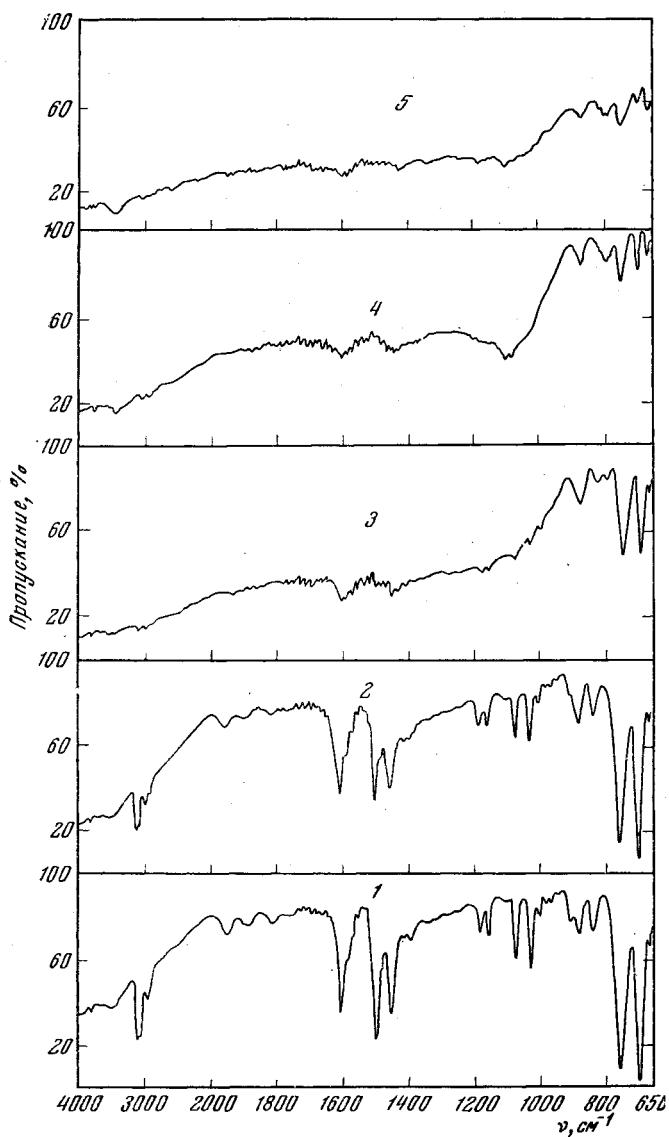
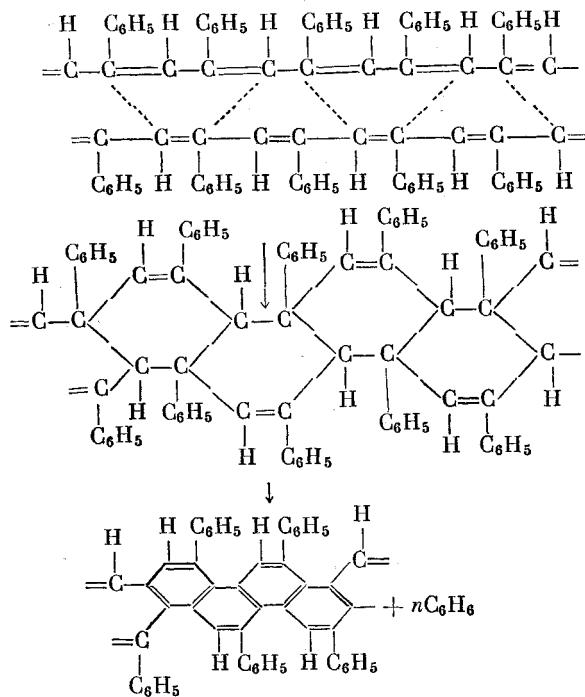


Рис. 4. ИК-спектры термолизованных полимеров:
1 — ПФАТ-330, 2 — ПФАТ-400, 3 — ПФАТ-500, 4 — ПФАТ-600,
5 — ПФАТ-700

На всех ИК-спектрах полимеров ($500—700^\circ$) имеется значительный фон поглощения. На основании полученных данных можно сделать некоторые предположения о связи строения полимеров с электропроводностью и парамагнетизмом.

С повышением температуры обработки ПФА от 330 до 500° наряду с процессом деструкции полимеров с отщеплением фенилацетилена, стирола и других ароматических соединений, по-видимому, происходит спивка макромолекул, аналогично реакции аддуктирования с образованием ароматических участков сопряжения. Реакция сопровождается отщепле-

нием бензола, который обнаруживается хроматографически. Процесс спшивки макромолекул ПФА можно представить в виде следующей схемы:



Образование вследствие молекулярной спшивки упорядоченных участков макромолекул приводит к изменению электрических, магнитных, кристаллографических свойств полимеров, а также их ИК-спектров. Гладкое протекание аналогичной реакции молекулярной спшивки наблюдалось ранее при низкотемпературной обработке (200°) как термического [6], так и катализитического [7] полифеноксиацетилена.

Сохранение в ИК-спектрах полимеров ПФА, прогретых до 400° , основных полос поглощения дает основание предполагать, что в этих условиях происходит спшивка полиеновых цепей только в отдельных местах макромолекул.

В пиролизованном при 600° ПФА наблюдается значительный рост и упорядоченность блоков сопряжения, растет сигнал ЭПР до $4,3 \cdot 10^{20}$ спинов/ g и электропроводность до $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры пиролиза до 700° наблюдается спад числа парамагнитных частиц на 3 порядка, повышение электропроводности в этом диапазоне на 5 порядков, резкое увеличение выхода нерастворимого продукта и перестройка в другую кристаллическую структуру.

Наблюдающиеся уменьшение концентрации спинов и рост электропроводности обусловлены частичной рекомбинацией парамагнитных центров, приводящей к укрупнению упорядоченных участков, в которых облегчается перенос электронов. Таким образом, наличие высокой электропроводности в термообработанном ПФА обусловлено образованием определенного типа ароматических структур.

Полученная нами зависимость числа парамагнитных частиц от температуры обработки ПФА подтверждает аналогичные данные, полученные Уинслоу при термолизе полидивинилбензола и поливинилиденхлорида [4]. При выяснении влияния сеткообразования и кристалличности в ПСС на электропроводность и парамагнетизм нами было установлено, что сополимер ФА с *n*-ДЭБ, судя по рентгенограмме, имеет упорядоченную структуру и характеризуется средней кристалличностью. Однако его

электропроводность достигает величины $2,1 \cdot 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для трехмерного рентгеноаморфного блок-сополимера ПФА с *n*-ДЭБ с меньшим, чем в сополимере, числом поперечных сшивок получена электропроводность того же порядка ($1,1 \cdot 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Следовательно, кристалличность и наличие трехмерных структур не являются еще определяющими факторами высокой электропроводности полимеров с системой сопряжения.

Выводы

1. Изучено влияние термической обработки на структуру и свойства полифенилацетилена.

2. Показано, что термическая обработка полифенилацетилена приводит к значительным изменениям электрических, магнитных и кристаллографических свойств полимера.

3. С ростом температуры обработки от 330 до 700° возрастают кристалличность, удельная электропроводность и понижается энергия активации проводимости (до $\sigma = 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E = 0,19 \text{ эв}$), а интенсивность сигнала ЭПР проходит через максимум при 600°.

4. Установлено, что в интервале температур 600—700° имеет место переход из кубической или псевдокубической решетки в тетрагональную, сопровождающийся одновременно резким изменением электропроводности и параметризма.

5. Показано, что с увеличением температуры термообработки в ИК-спектрах полимеров уменьшается интенсивность полос, характерных для СН-валентных и деформационных колебаний колец ($695, 755, 3080 \text{ см}^{-1}$), и исчезают полосы СН-плоскостных деформационных колебаний кольца ($1000—1200 \text{ см}^{-1}$). При 500—700° в ИК-спектрах полимеров возникает полоса 790 см^{-1} , характерная для полизамещенных ароматических углеводородов.

6. Исследованы свойства и структура сополимера ФА с *n*-ДЭБ и блок-сополимера ПФАТ с *n*-ДЭБ. Показано, что для блок-сополимера характерна аморфная, а для сополимера — кристаллическая структуры.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7/8, 139.
2. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
3. И. Л. Котляровский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Сликин, А. М. Рубинштейн, Высокомолек. соед., 4, 174, 1962.
4. F. H. Winslow, W. O. Wagner, W. A. Jagger, J. Amer. Chem. Soc., 77, 475, 1955.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
6. J. L. Jacobs, W. P. Tuttle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1313, 1949.
7. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 55.

STUDY OF STRUCTURAL CHANGES AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYPHENYLACETYLENE AT THERMOLYSIS

A. A. Berlin, M. I. Cherkashin, P. P. Kisilitsa, M. Ya. Kushnerev

Summary

It have been studied paramagnetism, electroconductivity, IR-spectra and crystallinity of polyphenylacetylene subjected to pyrolysis at 330—700° C. When increasing the temperature the ESR signals are grown to 2.3×10^{20} spins/g (600° C) and then decreased by three orders at 700° C. In the same interval of temperatures the amorphous polymer transfers into crystalline one. The electroconductivity of the polymers is increased by 13 orders approaching the value $5.5 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The electrophysical behaviour of copolymers of phenylacetylene with *p*-diethenylbenzene and of block-copolymer of polyphenylacetylene with *p*-diethenylbenzene are also studied. They possess low electroconductivity ($10^{-16} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).