

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

**Том (A) XI**

1969

№ 1

УДК 678.01:54:678.769

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФЕНИЛ- И ПОЛИПИРИДИЛВИНИЛЕНОВ**

**A. A. Берлин, Г. В. Белова, А. И. Шерле, Н. А. Маркова**

Одним из наиболее подробно исследованных полимеров с системой сопряжения является полифенилвинилен (полифенилацетилен) [1]. Естественно предположить, что замена фенильного ядра на пиридиновое позволило бы включить в цепь сопряжения необщеные *p*-электроны атома азота (*p* —  $\pi$ -сопряжение), повлиять на химические свойства, а, следовательно, могло бы существенно изменить термическую и термоокисительную стабильность полимера. При изучении термо- и радиационной стойкости бензола и пиридина было показано, что наличие гетероатома понижает устойчивость к действию тепла и радиации [2, 3]. Однако по-

**Элементарный состав и некоторые характеристики  
исходных полимеров и продуктов их термообработки**

Шифр полимера	Элементарный состав, %			С : Н	Т. разг*, °С	Мол. вес*	ЭПР	
	Н	С	N				спин* <sup>g</sup>	ширина, э
ПФВ исходный	93,44	6,35	—	14,7	166	1100	$1,8 \cdot 10^{17}$	6,0
ПФВ *** 350 (а)	93,40	5,13	—	18,2	208	—	$1,6 \cdot 10^{19}$	—
ПФВ **** (в)	92,18	5,29	—	17,4	220	—	$2,7 \cdot 10^{19}$	4,4
ПФВТ исходный	93,54	5,09	—	18,7	180	1500	$3,4 \cdot 10^{19}$	5,0
ППВ исходный	81,37	6,19	11,74	13,1	158	1000	$5,0 \cdot 10^{17}$	9,4

\* Температура размягчения определена из термомеханических кривых, снятых при ударной нагрузке на образец  $0,04 \text{ кГ/см}^2$ .

\*\* Молекулярный вес определен криоскопически.

\*\*\* ПФВ термообработан в аргоне при  $350^\circ$  в течение 6 час.

\*\*\*\* ПФВ термообработан на воздухе при  $350^\circ$  в течение 6 час.

dobные закономерности, полученные для низкомолекулярных моделей, не всегда оказываются справедливыми при переходе к макромолекулярным соединениям. Ввиду этого представляло интерес провести сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции полифенил- и полипиридиливиниленов.

**Результаты и их обсуждение**

Исследовали полимеры с ациклической системой сопряжения, полученные термической полимеризацией фенилацетиlena при  $150^\circ$  (ПФВ) и  $400^\circ$  (ПФВТ) и 2-метил-5-этинилпиридина при  $170^\circ$  (ППВ) [4, 12, 13]. Некоторые характеристики полученных продуктов указаны в таблице. На рис. 1, 3, 5, 7 представлены кривые термо- и термоокислительной деструкции ПФВ, ПФВТ и ППВ. Как видно из рис. 1, термораспад ПФВ на воз-

духе в условиях последовательно повышающихся температур имеет ступенчатый характер. Быстрый рост потери веса на начальных участках сменяется резким уменьшением скорости деструктивных процессов и образованием горизонтального плато на кривых потери веса. Аналогичный характер кривых наблюдался нами и в случае ППВ, а также других полимеров с системой сопряжения [5]. Было обнаружено, что в изотермических условиях на воздухе кривые потерь веса имеют S-образный характер (рис. 2, б).

Из рис. 2, б видно, что при 350° у ПФВ после экспозиции на

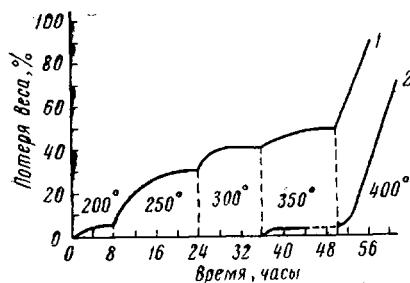


Рис. 1

Рис. 2. Кривые термоокисления ПФВ на начальной стадии процесса (а) и при большей длительности процесса (б — время, часы):  
а: 1 — 302, 2 — 310, 3 — 320, 4 — 330, 5 — 335°; б: 1 — 250, 2 — 350, 3 — 380, 4 — 390, 5 — 400°

воздухе в течение 8—10 час. вновь начинают обнаруживаться потери веса. При более высоких температурах горизонтальное плато, где потери веса отсутствуют, сменяется на кривых перегибом. При более низких температурах (250—300°) плато образуется при экспозиции свыше 15—20 час. Характер кривых термоокислительной деструкции говорит о сложности протекающих деструктивных процессов. Очевидно, в данном случае паряду с процессами собственно деструкции, т. е. разрыва химической связи под действием тепла, существенную роль играют процессы химического структурирования. Как указывалось ранее, полимеры с системой сопряжения способны к процессам деструктивной полимеризации, в результате которых образуются структуры с более развитой системой сопряжения [6].

Так, ПФВ при термообработке в инертной среде превращается в темпокрашенные, вероятно, сшитые полимерные продукты, аналогично наблю-

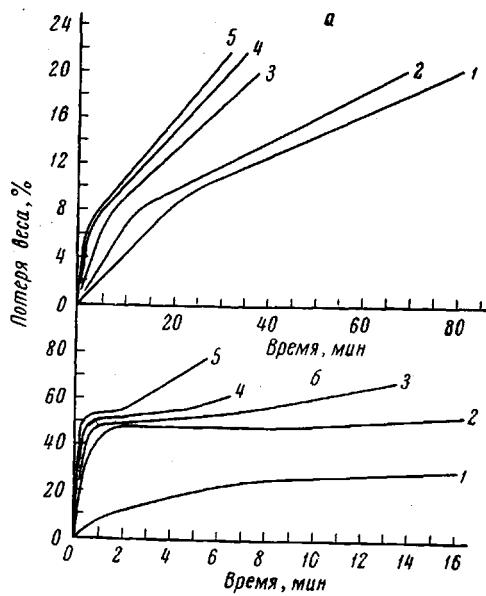


Рис. 2

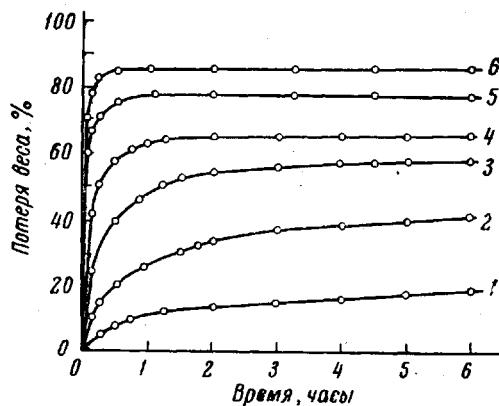


Рис. 3. Кривые термодеструкции ПФВ в аргоне:  
1 — 250, 2 — 307, 3 — 352, 4 — 400, 5 — 450, 6 — 500°

давшемуся для полифеноксивинилена [7, 8]. Исследование термодеструкции показало (рис. 3), что ступенчатый характер кривых сохраняется и выше  $400^{\circ}$  (сравни рис. 2, б), вплоть до 80—85 %-ного превращения исходного полимера. Этот факт аналогичен наблюдавшемуся ранее термическому превращению поливинилхлорида [9], где ступенчатый характер кривых сохраняется вплоть до 100 %-ного превращения.

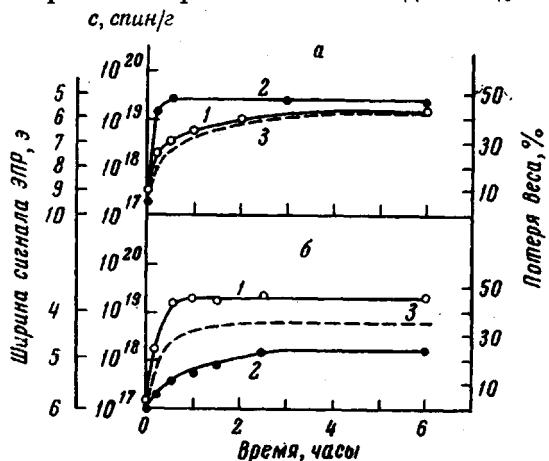


Рис. 4. Зависимость концентрации ПМЧ (1) и ширины сигнала ЭПР (2) от продолжительности термообработки ППВ при  $352^{\circ}$  в аргоне (а) и ПФВ при  $343^{\circ}$  на воздухе (б); 3 — потеря веса

нием С/Н и повышенной концентрацией неспаренных электронов по сравнению с исходным. В ИК-спектрах ППВ, термообработанного на воздухе и в аргоне при  $330^{\circ}$ , сохраняются все полосы поглощения, присутствующие в исходном полимере, но интенсивность их уменьшается. Изменение в ИК-спектрах ПФВ при нагревании последнего на воздухе аналогично

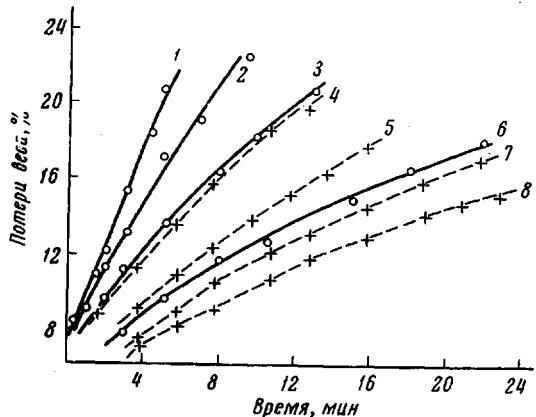


Рис. 5. Кинетика термодеструкции ППВ (×) и ПФВ (○) в аргоне:  
1 — 307, 2 — 319, 3 — 325, 4 — 334, 5 — 326, 6 — 343,  
7 — 340, 8 — 332°

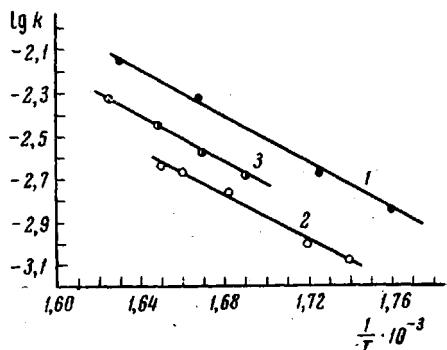


Рис. 6. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T \cdot 10^{-3}$  при деструкции ПФВ в аргоне (1), ПФВ на воздухе (2) и ППВ в аргоне (3)

изменениям в ИК-спектрах, которые обсуждались ранее в [7]. Эти данные свидетельствуют об увеличении степени ароматичности всей структуры.

На рис. 4 представлена зависимость концентрации парамагнитных частиц (ПМЧ) и ширины сигнала ЭПР от продолжительности прогрева ППВ

при  $352^\circ$  в аргоне и ПФВ при  $343^\circ$  на воздухе. Для сравнения приведены кривые потери веса. Следует отметить, что изменение сигнала ЭПР (рост интенсивности и уменьшение ширины) симбатны изменениям в весе. Форма сигнала в обоих случаях одинакова: симметричный синглет без сверхтонкой структуры. Симбатность скорости выделения газообразных продуктов фотолиза полиуретанов и накопления в них ПМЧ отмечалась также в [10]. Можно предположить, что наблюдаемая самостабилизация на воздухе и в аргоне, вероятно, происходит под влиянием ПМЧ, имеющихся в полимере и образующихся в процессе его термообработки, и является одним из проявлений эффекта локальной активации [6, 15]. Эффективные энергии активации деструкции ПФВ (на воздухе и в аргоне) и ППВ (в аргоне) имеют одну и ту же величину —  $24,4 \text{ ккал/моль}$  (рис. 6), но отличаются предэкспоненциальными множителями. Последние для ПФВ (воздух), ПФВ (argon) и ППВ (аргон) равны соответственно  $3,6 \cdot 10^6$ ,  $1,5 \cdot 10^6$  и  $2,2 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ .

Низкие значения  $E_{\text{эф}}$  термодеструкции говорят о том, что в данном случае деструкция идет без разрыва химических связей в основном полимерной цепи. Вероятно, найденные  $E_{\text{эф}}$  отражают главным образом про-

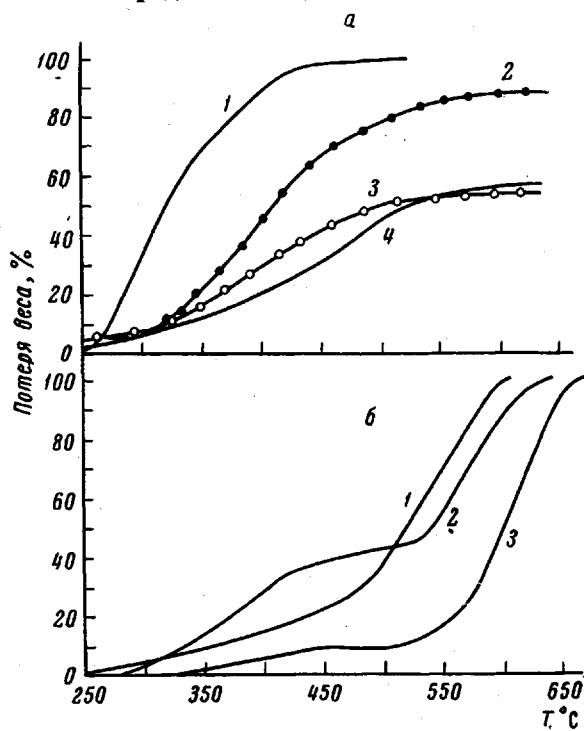


Рис. 7. Термогравиметрические кривые ПФВ, ПФВТ и ППВ:  
а: 1 — ППВ и 3 — ПФВ в аргоне; 2 — ПФВТ и 4 —  
ПФВ в вакууме; б: 1 — ППВ, 2 — ПФВ, 3 — ПФВТ  
на воздухе

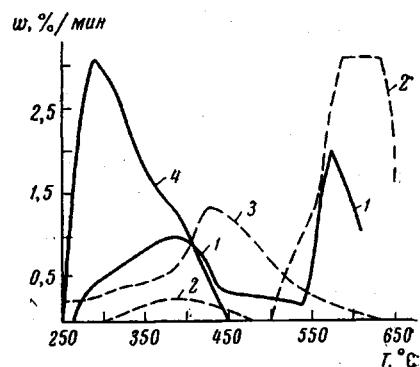


Рис. 8. Зависимость скорости деструкции от температуры:

1 — ПФВ и 2 — ПФВТ на воздухе;  
3 — ПФВТ и 4 — ПФВ в вакууме

цесс химического структурирования полисопряженной системы. Однако значения для  $E_{\text{эф}}$  в случае деструкции ПФВ на воздухе и аргоне подтверждают предположение о том, что на определенной стадии термоокислительная деструкция практически не отличается от термической. Возникает вопрос, чем же объяснить, что образующиеся в результате термообработки вторичные продукты сетчатой структуры становятся неустойчивыми к действию кислорода воздуха и после наблюдаемой самостабилизации претерпевают интенсивный термоокислительный распад. Гипотетическое объяснение этого явления, как предложено в [11], сводится к следующему. Процессы деструктивной полимеризации приводят к образованию полимеров с большей величиной блока сопряжения и большей степенью делокализации  $\pi$ -электронов. При этом часть диамагнитных полимергомологов становится парамагнитной. Ввиду различия структур последние не могут комплексоваться с исходным полимером, в результате

чего создаются благоприятные условия для взаимодействия с кислородом воздуха по слабым связям. Тогда у полимеров, частично (или полностью) спищих или легко образующих сетки при нагревании, должен отсутствовать ступенчатый характер термодеструкции на воздухе. Действительно, «ступеньки» исчезают при переходе от ПФВ к ПФВТ и от полифенилена к сетчатым продуктам взаимодействия полифенилена с *n*-диэтилбензолов [5, 14]. Термически значительно более устойчивый ПФВТ (рис. 7) на воздухе в условиях последовательно повышающихся температур начинает деструктировать при 400° так же, как и ПФВ (см. рис. 1). Следует отметить, что термогравиметрические кривые указанных полимеров на воздухе идентичны по форме (см. рис. 7). Рассчитанные по этим данным кривые скоростей уменьшения веса ПФВ и ПФВТ на воздухе имеют два максимума в одинаковых температурных областях (рис. 8). Те же кривые в вакууме имеют только один максимум. Принимая во внимание вышеизложенное, первый максимум на кривых скоростей уменьшения веса ПФВ и ПФВТ в области 350—400° можно охарактеризовать как максимум скорости процесса структурирования, второй максимум (550—600°) можно отнести в основном к процессам термоокисления образовавшегося вторичного продукта.

В этой области скорость уменьшения веса ПФВТ даже выше, чем у ПФВ. Относительно термодеструкции полимеров следует отметить следующее. Скорости уменьшения веса полимеров и их потери в весе в вакууме при нагревании до 400—500° значительно выше, чем на воздухе. Константы скоростей деструкции ПФВ в аргоне также выше соответствующих величин на воздухе (см. рис. 6). Это может быть обусловлено тем, что процессы структурирования и образование ароматизированных структур идут быстрее на воздухе, чем в инертной атмосфере или в вакууме.

Сравнительное изучение ПФВ и ППВ показало, что последний значительно более устойчив к термодеструкции (см. рис. 5 и 7); это можно объяснить большей термодинамической стабильностью системы за счет вовлечения *p*-электронов атома азота в полисопряжение. Все кривые термо- и термоокислительной деструкции ППВ по форме полностью аналогичны ПФВ и являются характерными для подобных полимеров с системой сопряжения.

### Экспериментальная часть

Термоокислительную и термическую деструкцию ( $P_{\text{ост}} 2-3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ ) проводили на автоматических термовесах термогравиметрически со скоростью подъема температуры 200°/час и в некоторых случаях — в изотермических условиях при поддержании температуры опыта в пределах  $\pm 1^\circ$ . Изучение термодеструкции в токе аргона проводили на установке с кварцевой пружиной без вымораживания летучих продуктов распада. Скорость подъема температуры 200°/час. Кинетику термо- и термоокислительной деструкции ПФВ и ППВ изучали в интервале температур 300—350° (см. рис. 2, *a* и 5). Считая, что 7—8% летучих обусловлены только удалением низкомолекулярных продуктов, эффективные энергии активации деструкции рассчитывали на начальных участках в интервале степеней превращения  $\alpha = 8-20\%$  по уравнению первого порядка. ИК-спектры снимали для образцов полимеров, таблетированных с КBr по обычной методике, на приборе UR-40. Все спектры ЭПР сняты на воздухе в условиях, исключающих возможность насыщения.

Авторы приносят благодарность А. И. Малахову за снятие спектров ЭПР.

### Выводы

1. Изучена термо- и термоокислительная деструкция полимеров с ациклической системой сопряжения на примере полифенил- и полипиридилилвиниленов, полученных термической полимеризацией фенилацетилена при 150 и 400° и 2-метил-5-этинилпиридина при 170° соответственно.
2. Показано, что гетероатом в случае полимера 2-метил-5-этинилпиридина повышает термическую стабильность последнего.

3. Эффективные энергии активации деструкции полифенилвинилена на воздухе и в аргоне и полимера 2-метил-5-этилипироридина в аргоне одинаковы и равны 24,4 ккал/моль.

4. На основании экспериментальных данных сделан вывод о протекании термоокислительной деструкции в две стадии (сначала термодеструкция, затем термоокисление) и дано гипотетическое объяснение сложного характера кривых термоокисления с позиций эффекта локальной активации.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7/8, 139; Химич. пром-сть, 1960, 444.
2. В. А. Шарпазий, С. А. Сафаров, К. Г. Янова, Докл. АН СССР, 147, 863, 1962.
3. J. Weiss, C. H. Collins, J. Sucher, N. Garsciello, Industr. and Engng Chem. Product, Res. and Development, 3, 73, 1964.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 2, 4, 1960.
5. А. А. Берлин, Г. В. Белова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1965, № 8, 3.
6. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 881.
7. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., A9, 45, 1967.
8. J. L. Jacobs, W. P. Tuttle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1313, 1949.
9. F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Jager, Proceed of the second Conference on Carbon, Univer. Buffalo, 1955, p. 93.
10. А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A9, 1677, 1967.
11. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., A10, 1561, 1968.
12. J. Okamoto, D. Alia. Chem. and Industry, 1964, 1311.
13. J. Okamoto, A. Gordon, F. Moscovicius, H. Hellman, W. Brenner, Chem. and Industry, 1961, 2004.
14. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонький, Докл. АН СССР, 144, 1316, 1962.
15. А. А. Берлин. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.

#### COMPARATIVE STUDY OF THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPHENYL- AND POLYPYRIDYLVINYLENES

A. A. Berlin, G. V. Belova, A. I. Sherle, N. A. Markova

#### Summary

On the example of polymers with acyclic conjugation system obtained by thermal polymerization of phenylacetylene at 150 and 400°C and 2-methyl-5-ethinylpyridine at 170°C it has been shown that introduction of heteroatom increases heat resistance of the polymers. It may be explained with higher thermodynamic stability owing to  $\pi$ -electron of nitrogen involved into conjugation ( $p$ - $\pi$ -conjugation).