

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**  
1970

**Том (A) XII**

**№ 10**

УДК 678.747:53

**ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛЕНОВ**

**A. A. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская**

В последнее время внимание исследователей привлек новый класс полимеров с системой сопряжения — полифенилены, полученные методом окислительной катионной полимеризации в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$  [1—4]. *n*-Полифенилен, полученный полимеризацией бензола [1, 2], обладал повышенной термостабильностью по сравнению с полифениленами, полученными полимеризацией 1,3-циклогексадиена с последующим дегидрированием и по реакции Вюрца-Фиттига [5, 6]. Однако *n*-полифенилен нерастворим в органических растворителях и неплавок, что затрудняет его переработку и ограничивает области практического применения. Недавно была сделана попытка распространить предложенный для бензола метод синтеза на другие ароматические углеводороды. Были получены полимеры на основе нафталина, антрацена, их смесей с бензолом [3], *m*- и *o*-терфенилов, 1,3,5-трифенилбензола и смесей терфенилов с дифенилом и бензолом [4]. Из полученных продуктов удалось выделить полимерные фракции, растворимые в бензоле, *o*-дихлорбензоле, бромбензоле и размягчающиеся при 150—400°. Предварительные результаты измерения термостабильности [3, 4] свидетельствуют о высокой устойчивости полимеров к термической и термоокислительной деструкции.

В данной работе проведено сравнительное изучение термостабильности олигомерных ариленов различной химической структуры.

**Таблица I**  
**Некоторые характеристики олигомерных ариленов**

Мономер	Шифр полимера	Раство-римость в бензо-ле **	Мольное отноше-ние С : Н	Молекуляр-ный вес (ме-тод обратной эбули-оскопии)	Т. раз-мягч. ***, °C	Концентра-ция неспа-ренных электронов $\text{с} \cdot 10^{-17}$ , спин/г
Бензол	ПФ	н. р	18,0	—	—	0,88
Бензол *	ПФ *	н. р	18,4	—	—	4
Нафталин (гентан)	ПНФ	н. р	27,6	—	—	100
»	ПНФ-1	р	16,1	790 ****	—	4
Нафталин * (расп-лав)	ПНФ *	р	19,7	900 ****	250	20
	ПНФ-2	р	19,6	1600	200	40
Нафталин + бензол	ПНБ	р	18,1	1200	200	140
Антрацен (хлоро-форм)	ПА-1	р	20,3	930 ****	286	8
Антрацен	ПА	р	19,7	1100	235	12
Антрацен + бензол	ПАБ	р	18,9	1150	238	7,1
Антрацен (полиме-ризация при 450°)	ПАТ	р	16,6	1180	180	30
»	ПАТ <sub>н</sub>	н. р	21,4	—	—	310
»	ПАТ *	р	20,0	1240	—	100
<i>n</i> -Дихлорбензол (полимеризация по Вюрцу-Фиттигу)	ПФ <sub>в</sub>	р	15,6	3000 ****	200	15

\* С добавкой полимера, содержащего парамагнитные центры. \*\* н. р — нерастворимая, р — растворимая фракции. \*\*\* Т. размягч. определена из термомеханической кривой сжатия, снятой при удельной нагрузке на образец 0,08 кН/см<sup>2</sup>. \*\*\*\* Средний молекулярный вес, опреде-ленный методом криоскопии.

## Результаты и их обсуждение

Исследовали термостабильность полимеров на основе бензола, нафталина, антрацена и смесей нафталина и антрацена с бензолом. Полимеризацию мономеров проводили в растворе (гептан, хлороформ) или расплаве. Некоторые продукты синтезированы в присутствии активирующих добавок полимеров, содержащих парамагнитные центры (3). Термостабильность полученных продуктов сравнивали с термостабильностью полимеров антрацена, полученных термической полимеризацией мономера при 450° [7] и полифениленом, синтезированным по реакции Вюрца-Фиттига [8]. Элементарный состав и некоторые характеристики полимеров приведены в табл. 1. На рис. 1 представлены кривые термоокислительной деструкции полимеров на воздухе. Наибольшей термостабильностью обладает *n*-полифенилен (ПФ), интенсивный термораспад которого начинается выше 550°.

Растворимый ПФ<sub>в</sub> (получен по Вюрцу-Фиттигу) значительно уступает по термостабильности ПФ, что объясняется, вероятно, разветвленностью и частичной неароматичностью его структуры [4, 10] (рис. 1, а). Большой интерес представляет высокая устойчивость растворимых полимеров на основе антрацена (ПА), нафталина (ПНФ-2) и их смесей с бензолом (ПНБ, ПАБ), а также полимера антрацена, полученного термической полимеризацией мономера (ПАТ). Все эти полимеры начи-

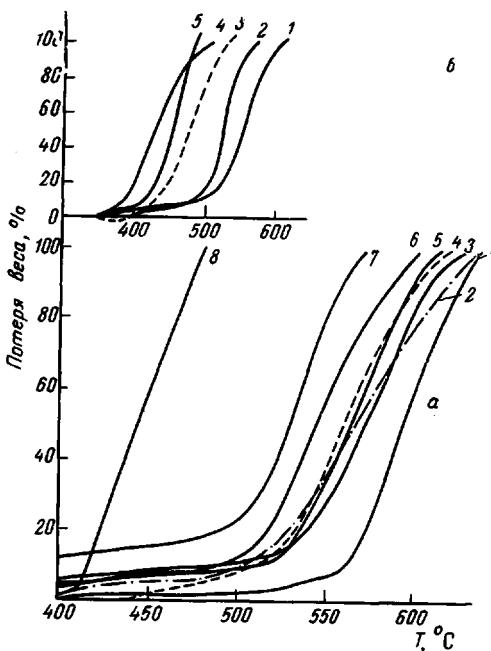


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе (скорость нагревания 120 град/час):

а — растворимые полимеры и ПФ: 1 — ПФ, 2 — ПНФ-2; 3 — ПАТ, 4 — ПАБ, 5 — ПНБ, 6 — ПА, 7 — ПФ<sub>в</sub>, 8 — ПА-1; б — нерастворимые полимеры и активированные при полимеризации: 1 — ПАТ\*; 2 — ПФ\*, 3 — ПАТ<sub>в</sub>, 4 — ПНФ, 5 — ПНФ\*

нают разлагаться на воздухе при температурах выше 500° (рис. 1, а). Следует отметить, что ПА уступает по термостабильности ПАТ. Как отмечено ранее [3], эти полимеры близки по молекулярному весу, но ПА характеризуется большей степенью нерегулярности и разветвленности структуры, чем ПАТ. Сравнивая термостабильность растворимых и нерастворимых в бензole фракций ароматических полимеров, следует отметить меньшую устойчивость последних к термоокислительной деструкции (рис. 1, б). ПАТ<sub>в</sub> настолько легко реагирует с кислородом воздуха, что при нагревании полимера до 350—400° наблюдается даже увеличение веса образца, обусловленное, очевидно, присоединением кислорода. Необходимо отметить также уменьшение термостабильности полимеров, полученных в присутствии активирующей парамагнитной добавки по сравнению с полимерами, синтезированными обычным способом. Полимеры, неактивированные и активированные при полимеризации, близки по элементарному составу и ИК-спектрам, но последние имеют более высокую концентрацию неспаренных электронов. Понижение термостабильности в данном случае наблюдается для растворимых и нерастворимых фракций соответствующих продуктов (рис. 1, б).

Предварительное термомеханическое исследование полимеров [9] показало, что уже при размягчении начинаются процессы химического структурирования, в результате которых постепенно теряется растворимость и увеличивается температура размягчения продуктов. Полимерные остатки после снятия термомеханической кривой имеют более высокую температуру размягчения и менее термостабильны по сравнению с исходным полимером. То же самое было замечено и для исходных полимеров одинаковой

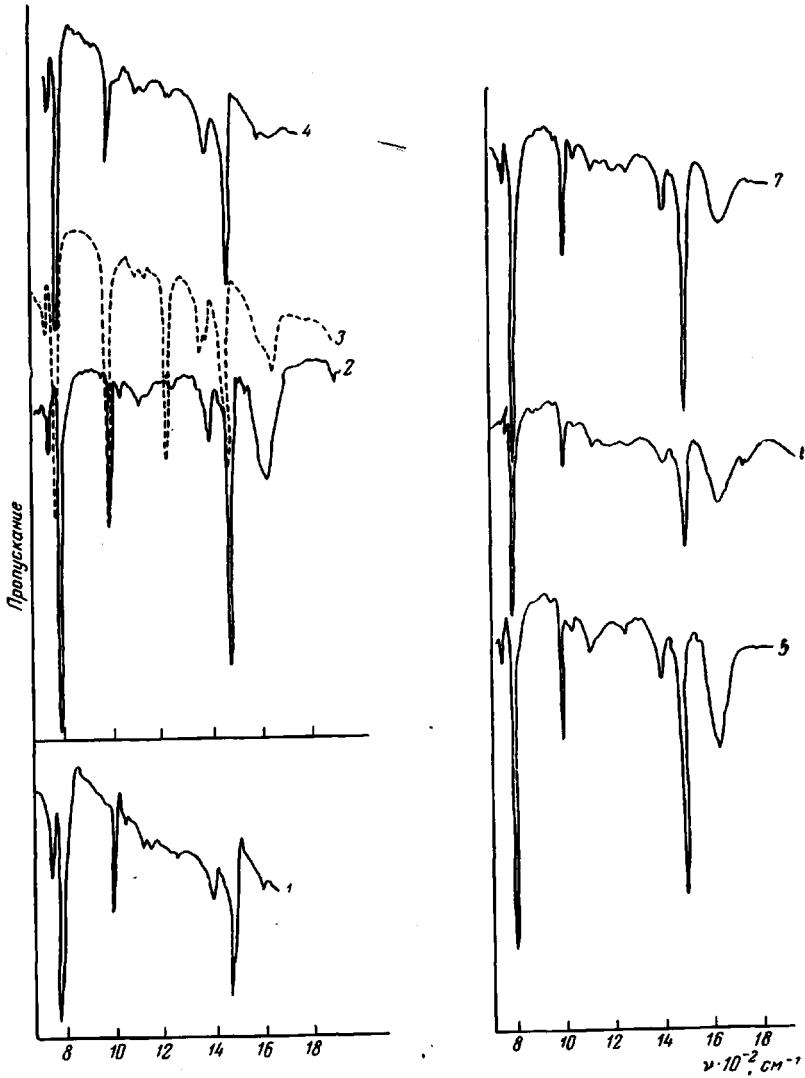


Рис. 2. ИК-спектры ПФ:

1 — исходный, 2 — прогрет на воздухе до 380, 3 — 440, 4 — 500, 5 — 550, 6 — 590°,  
7 — прогрет в аргоне до 600°

химической структуры, но отличающихся по величинам температур размягчения. Например ПА, размягчающийся при 286°, менее термостабилен, чем ПА с т. размягч. 235°. Эти факты свидетельствуют о том, что высокая термоокислительная стабильность размягчающихся ароматических полимеров не связана с изменением агрегатного состояния поледних при нагревании.

Нагревание полимеров на воздухе и в кислороде сопровождается изменением ширины сигнала ЭПР и концентрации неспаренных спинов в образ-

це. В случае ПФ ширина сигнала не изменяется, но концентрация неспаренных электронов возрастает на два — три порядка. У ПФ<sub>в</sub> и ПНФ-2 наблюдалось увеличение ширины сигнала.

Для выяснения изменений в химической структуре полимеров были сняты ИК-спектры остатков после деструкции. На рис. 2 представлены ИК-спектры ПФ, прогретого на воздухе со скоростью 2 град/мин. В ИК-спектре полимера, прогретого до 380°, появляется характеристическая полоса поглощения 1120 см<sup>-1</sup> (замещенное бензольное кольцо). При дальнейшем нагревании эта полоса исчезает. Наличие интенсивной полосы поглощения

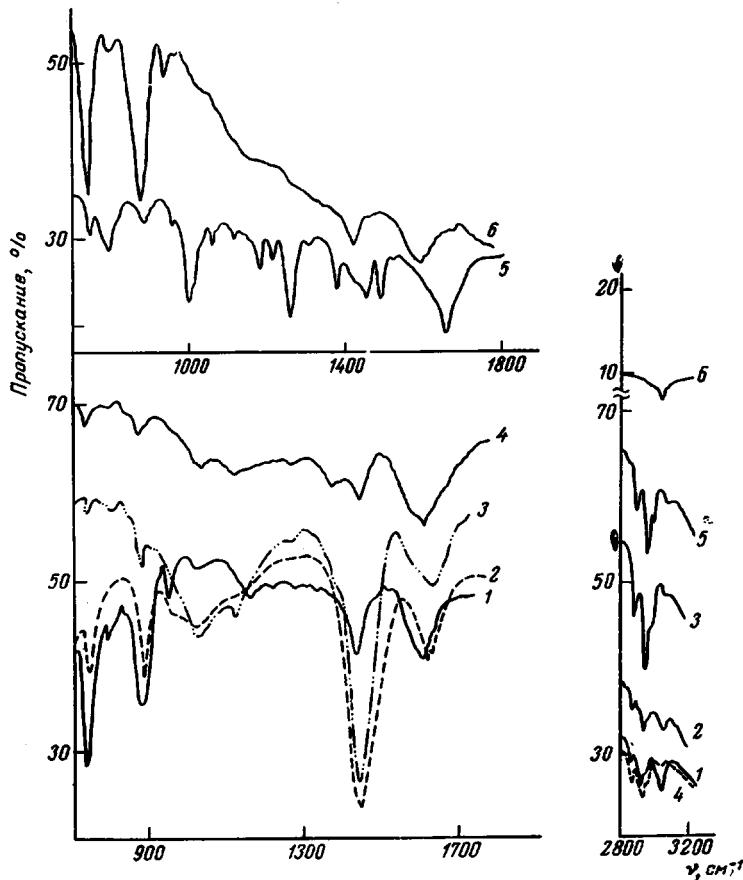


Рис. 3. ИК-спектры ПАТ и ПАТ<sub>в</sub>:

1 — исходный ПАТ, 2 — ПАТ после окисления при 200° в кислороде, 3, 4 — нерастворимая и растворимая фракции (соответственно), выделенные из ПАТ после окисления, 5 — ПАТ<sub>в</sub> после окисления при 200°, 6 — исходный ПАТ<sub>н</sub>

при 810 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах всех исследованных продуктов подтверждает присутствие замещенных бензольных колец в *пара*-положении. Основные изменения в ИК-спектре ПФ наблюдаются в области 1600 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что в ИК-спектре исходного ПФ характеристическая полоса поглощения 1600 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям сопряженной двойной связи, не является четко выраженной. При нагревании до указанных выше температур появляются соответственно характеристические полосы поглощения при 1632, 1665, 1600, 1625 и 1605 см<sup>-1</sup>. Как показано в [11, 12], в области 1630—1665 см<sup>-1</sup> поглощает карбонильная группа в ароматических и полициклических хинонах.

В ИК-спектре ПФ<sub>в</sub>, прогретого до 300°, частота карбонильного поглощения проявляется при 1635 см<sup>-1</sup>.

Интересно проследить изменения в структуре растворимой и нерастворимой фракций одного полимера, например ПАТ и ПАТ<sub>в</sub>. Окисление этих полимеров проводили на статической установке при 200° и  $\Delta P_O_2$ , 400 мм рт. ст. ИК-спектры полимеров после окисления приведены на рис. 3. При 200° ПАТ, размягчаясь, частично теряет растворимость в бензole, поэтому на рис. 3 представлены ИК-спектры растворимых и нерастворимых полимеров, выделенных из окисленного ПАТ. В растворимой части окисленного ПАТ кислородсодержащие продукты отсутствуют. В нерастворимом окисленном ПАТ и ПАТ<sub>в</sub> после окисления появляются характеристические полосы поглощения в области 1645 и 1680  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, связанные с

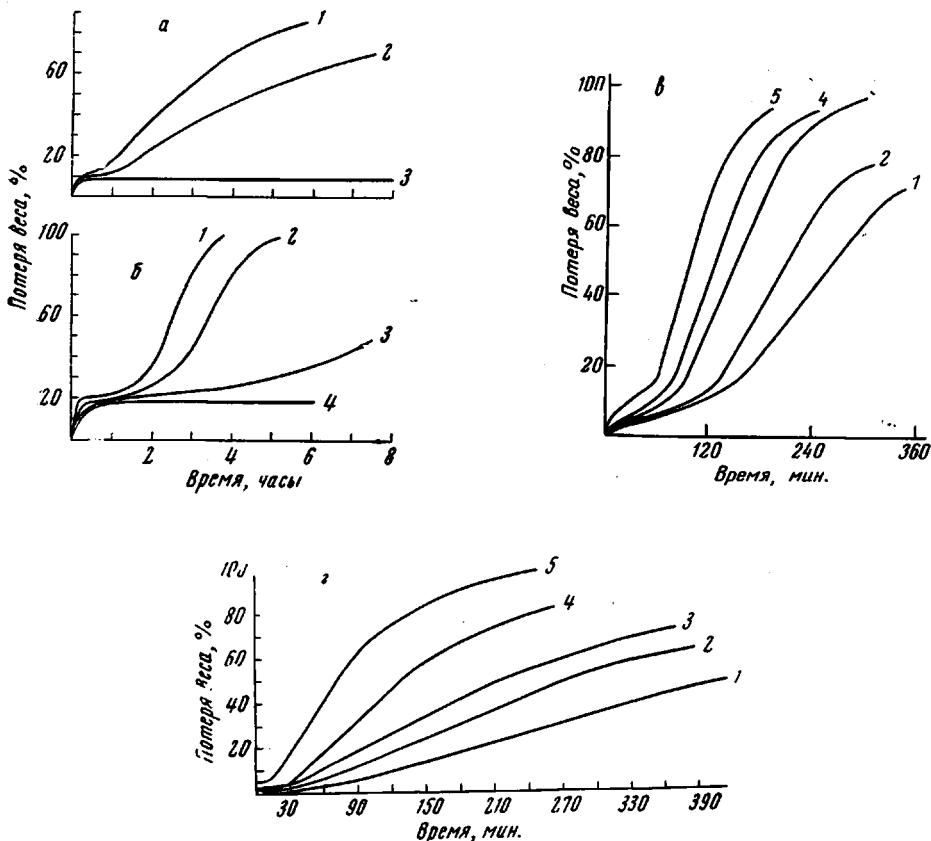


Рис. 4. Термоокислительная деструкция полиариленов при изотермическом нагревании:  
 а — ПА: 1 — 444, 2 — 426, 3 — 390°; б — ПФ: 1 — 435, 2 — 421, 3 — 400, 4 — 350°; в — ПФ: 1 — 463, 2 — 472, 3 — 482, 4 — 489, 5 — 495°; г — ПАТ<sub>в</sub>: 1 — 392, 2 — 405, 3 — 411, 4 — 427, 5 — 444°

колебаниями связей карбонильной группы в полициклических хинонах [11].

ИК-спектр окисленного ПАТ<sub>в</sub> изменяется также в области 1000—1200  $\text{cm}^{-1}$ : появляются колебания связей в замещенном бензольном кольце (998, 1055, 1175, 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). В области призмы LiF в нерастворимом окисленном ПАТ и ПАТ<sub>в</sub> после окисления обнаружены частоты колебаний метиленовой группы (2850 и 2930  $\text{cm}^{-1}$ ). В исходном ПАТ<sub>в</sub> эти полосы отсутствуют. В исходном ПАТ и растворимой части ПАТ после окисления последние не являются четко выраженным. Наличие метиленовых групп, по-видимому, можно объяснить гидрированием бензольных колец в результате реакции переноса водорода при внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию фрагментов конденсированных ароматических систем.

Ранее [13] было показано, что реакция переноса водорода в полимерах с системой сопряжения активируется парамагнитными частицами. Плавкие и неплавкие нерастворимые полимеры различным образом ведут себя и при окислении на воздухе в изотермических условиях. Как видно из рис. 4, *a*, *g*, ПФ и ПАГ<sub>н</sub> имеют S-образную форму кривых. У плавких ПА и ПФ<sub>в</sub> на начальном участке потери веса довольно значительны. Однако после этого наблюдается самостабилизация процесса, за которой следует интенсивный термоокислительный распад (рис. 4, *a*, *b*). Изотермические кривые остальных растворимых плавких полимеров аналогичны по форме кривым рис. 4, *a*, *b*. На кривых скоростей уменьшения веса полимеров имеется горизонтальное плато, где термоокислительная деструкция идет с постоянной скоростью. Ранее [14, 15] аналогичные кривые наблюдали при окислении некоторых гетероциклических полимеров. Эффективные энергии активации и частотные факторы *A* термоокислительной деструкции, рассчитанные на участках с постоянной скоростью распада, для ПФ и ПАГ<sub>н</sub> равны соответственно,  $E_{\text{эфф}} = 34,6 \text{ ккал/моль}$ ,  $A = 1,2 \cdot 10^9 \text{ мин}^{-1}$  и  $E_{\text{эфф}} = 34,5 \text{ ккал/моль}$ ,  $A = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$ .

Рис. 5. Кривые ТГА ПНБ при различных скоростях нагревания образца: 1 — 60, 2 — 120, 3 — 200, 4 — 250 град/час

как с постоянной скоростью распада, для ПФ и ПАГ<sub>н</sub> равны соответственно,  $E_{\text{эфф}} = 34,6 \text{ ккал/моль}$ ,  $A = 1,2 \cdot 10^9 \text{ мин}^{-1}$  и  $E_{\text{эфф}} = 34,5 \text{ ккал/моль}$ ,  $A = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$ .

Ввиду сложной формы изотермических кривых деструкции плавких растворимых полимеров расчеты  $E_{\text{эфф}}$  были проведены по методу [16] на

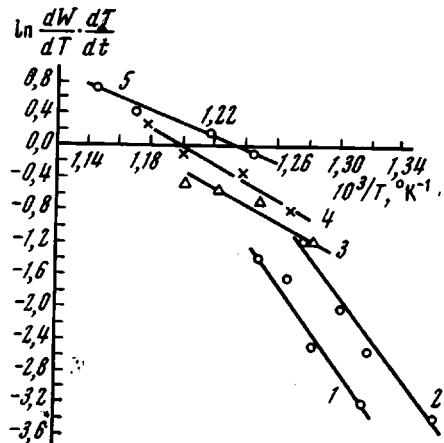


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $\ln \frac{dW}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$  от  $10^3 / T$  при нагревании ПНБ на воздухе

Вес остатка: 1 — 92, 2 — 90, 3 — 95, 4 — 80, 5 — 65%

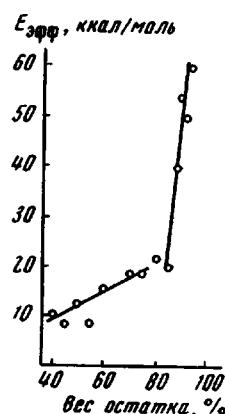


Рис. 7

Рис. 7. Изменение  $E_{\text{эфф}}$  в процессе термоокислительной деструкции ПНБ

примере ПНФ-2 и ПНБ для ряда термогравиметрических кривых, снятых с различными скоростями нагревания образца (рис. 5). Результаты расчета  $E_{\text{эфф}}$  термоокислительной деструкции ПНБ, проведенного через 5—10% превращения исходного вещества по кривым рис. 5, представлены в виде

зависимости  $\ln \frac{dW}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$  от  $10^3 / T$ , где  $dW / dT$  — скорость уменьшения веса

образца при различных степенях превращения,  $dT / dt$  — скорость нагревания образца (рис. 6). Тангенс угла наклона этих прямых пропорционален  $E_{\text{эфф}}$ . Как видно из рис. 7,  $E_{\text{эфф}}$  термоокислительной деструкции ПНБ изменяется в процессе деструкции. В области степеней превращения, соответствующих весу остатка 88—92 %,  $E_{\text{эфф}}$  велика и в среднем равна 50,5 ккал/моль, что ближе соответствует термическим процессам нежели

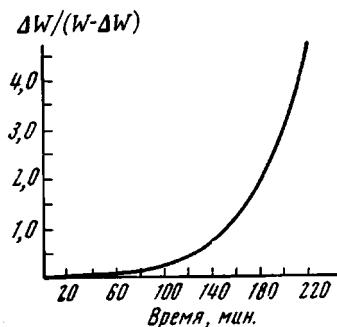


Рис. 8

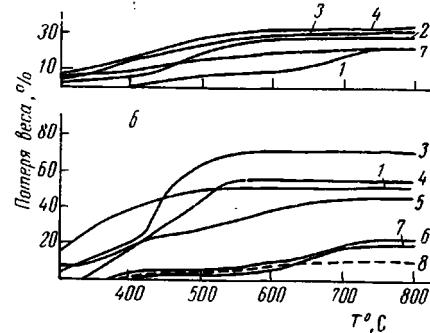


Рис. 9

Рис. 8. Изменение активности полимерного остатка ПФ при нагревании на воздухе

Рис. 9. Кривые ТГА полимеров в аргоне (а) и в вакууме (б). Скорость нагревания 300 (а) и 200 град/час (б):

1 — ПА-1, 2 — ПАТ, 3 — ПНБ, 4 — ПНФ-1, 5 — ПФв, 6 — ПФ\*, 7 — ПФ, 8 — ПАТн

окислению. Затем  $E_{\text{эфф}}$  резко понижается и в области степеней превращения от 85 до 20 % веса остатка  $E_{\text{эфф}}$  равна 15,4 ккал/моль (рис. 7). Аналогичный расчет, проведенный для ПНФ-2, показывает, что кинетические закономерности, выявленные для ПНБ, сохраняются. Средние величины  $E_{\text{эфф}}$  термоокислительной деструкции ПНФ-2 равны 40,5 (92—94 % веса остатка) и 17,5 ккал/моль (90—20 % остатка). Порядок реакции по полимеру также изменяется в процессе окисления. Следует отметить, что расчет  $E_{\text{эфф}}$  по одной термогравиметрической кривой по методам [17,18] приводит к величинам, намного выше указанных. Они близки к значениям  $E_{\text{эфф}}$ , полученным лишь при низких степенях превращения. Хорошее совпадение  $E_{\text{эфф}}$ , рассчитанных по изотермическим кривым и по одной термогравиметрической кривой, было найдено для легко окисляющихся полимеров. Например в случае ПАТ<sub>n</sub>,  $E_{\text{эфф}}$  и  $A$ , рассчитанные по [17], равны 35,5 ккал/моль и  $1 \cdot 10^9 \text{ мин}^{-1}$  соответственно.

Выше было показано, что термоокислительная деструкция ароматических полимеров сопровождается ускорением процесса. Это явление отмечали ранее для других полимеров с системой сопряжения [14]. Если отнести потери веса ( $\Delta W$ ) в изотермических условиях деструкции к весу остатка ( $W - \Delta W$ ), то на участке кривой со стационарной скоростью уменьшения веса обнаруживается ускорение процесса (рис. 8). Это означает, что ответственным за ускорение деструкции является полимерный остаток. Аналогичный факт отмечен в [19] при исследовании окисления полимерных ароматических амидо-имидных смол.

Повышение активности остатка может быть связано с резким уменьшением при деструкции молекулярного веса полимера и увеличением числа концевых групп. Однако получить данные по изменению молекулярного веса непосредственно в процессе деструкции не представляется возможным, так как ПФ нерастворим в органических растворителях, а растворимые полимеры уже на ранних стадиях окисления теряют растворимость. Ускорение термоокислительной деструкции может осуществляться также при на-

коплении в остатке реакционноспособных промежуточных продуктов, например кислородсодержащих.

Полагая, что полихиноны являются продуктами распада веществ, ответственных за ускорение деструкции, следовало бы ожидать увеличения интенсивности карбонильного поглощения в полимерном остатке при нагревании. Однако из рассмотрения ИК-спектров ПФ видно, что интенсивность характеристической полосы поглощения  $1665 \text{ см}^{-1}$  не увеличивается (рис. 2). Наоборот, при  $590^\circ$ , когда потери веса значительны, эта полоса исчезает совсем, и ИК-спектр полимера подтверждает ароматическую структуру остатка при наличии сопряженной двойной связи (поглощение  $1600 \text{ см}^{-1}$ ). Следует отметить, что окраска полимера при этом углубляется, переходя из светло-коричневой в черную, интенсивность сигнала ЭПР возрастает, а ИК-спектр полимера идентичен ИК-спектру ПФ, прогретого до  $600^\circ$  в аргоне (рис. 2).

Рассмотрение экспериментальных данных показывает, что кроме химической структуры полимеров, термоокислительная стабильность последних зависит также от количества неспаренных электронов в образце. Последнее обстоятельство подтверждается сравнением кривых термоокислительной деструкции ПАТ и ПАТ\* (рис. 1, а, б). Эти полимеры имеют близкие молекулярные веса, но у менее термостабильного ПАТ\* концентрация неспаренных электронов больше, чем у ПАТ. Полученные результаты не дают возможности предложить механизм окисления ароматических полимеров. Однако некоторые отмеченные выше факты (наличие участка самостабилизации на кривых термоокислительной деструкции плавких полиариленов, зависимость термостабильности продуктов от количества неспаренных электронов в образце и др.) свидетельствуют о том, что механизм окисления

полимеров с системой сопряжения принципиально отличается от механизма окисления полимеров с насыщенными цепями. Появление участка самостабилизации свидетельствует о протекании вторичных процессов, в результате которых исходные полимеры теряют плавкость и растворимость. На основании современного представления о структуре и реакционноспособности полимеров с системой сопряжения можно предложить следующее гипотетическое объяснение механизма окислительных процессов. Появление на кривых термоокислительной деструкции индукционного периода связано с наличием в окисляющей системе ингибитора. Таковым является сама полисопряженная система. Самонингирующая активность полимеров сохраняется до тех пор, пока в системе существует достаточно прочный донорно-акцепторный комплекс между пар-

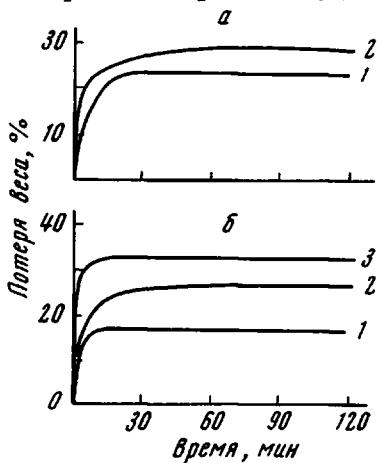


Рис. 10. Деструкция полимеров в аргоне при изотермическом нагревании:

а — ПАТ: 1 —  $450^\circ$ , 2 —  $600^\circ$ ; б — ПНФ-1: 1 —  $450^\circ$ , 2 —  $500^\circ$ , 3 —  $600^\circ$

магнитными и диамагнитными полимеромологами. Возможность комплексообразования уменьшается при потере полимером плавкости и нарушении структурного соответствия между комплексующимися компонентами в результате вторичных процессов, протекающих при термообработке. Это приводит к повышению донорной активности полисопряженной системы, вследствие чего создаются условия для взаимодействия кислорода (акцептора радикалов) по слабым связям.

Термическую стабильность полимеров изучали в вакууме и в среде инертного газа (аргон). Результаты термогравиметрического анализа приведены на рис. 9. Все исследованные полимеры не разлагаются полностью,

а образуют стабильный остаток, устойчивый до 800°. Автоторможение деструкции наблюдается при 500—550°.

Наиболее устойчивы в вакууме нерастворимые полимеры ПФ и ПАТ<sub>в</sub>, потери веса которых при 800° составляют 20 и 10% соответственно. Растворимые плавкие полимеры в вакууме менее термостабильны. Из сравнения кривых, приведенных на рис. 9, а и б, видно, что потеря веса у плавких полимеров в аргоне меньше, чем в вакууме, а величина стабильного остатка больше. Как показали предварительные опыты, этот факт нельзя объяснить разницей в скоростях нагревания образцов. Повышение термостабильности полимеров в аргоне связано, очевидно, с участием продуктов распада в построении вторичной полимерной структуры, устойчивой при высоких температурах.

Таблица 2

Элементарный состав и характеристика сигнала ЭПР полимеров ПАТ и ПФ после термообработки

Полимер	Условия термообработки *	Отношение С : Н	ЭПР	
			концентрация неспаренных электронов, спин/г	расстояние между точками максимального гаклона, э
ПАТ	500°, аргон	22,0	$2 \cdot 10^{19}$	2,4
	600°, аргон	27,8		
	800°, вакуум	64,8		
	800°, аргон	38,6		
ПФ	550°, аргон	18,2	$1 \cdot 10^{19}$	7,2
	800°, вакуум	57,2		
	800°, аргон	28,6		

\* Полимеры прогреты со скоростью 200 град/час до указанной температуры.

Термостабильность неплавких нерастворимых полимеров в вакууме и аргоне существенно не различается. Изотермические кривые термодеструкции имеют ступенчатый характер с резким торможением процесса на начальном участке (рис. 10).

В ИК-спектрах растворимых полимеров после термообработки наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос поглощения. В ИК-спектре ПФ, прогретого до 600° в аргоне, сохраняются все основные характеристические полосы поглощения, присутствующие в ИК-спектре исходного полимера. Наблюдаются лишь сдвиг некоторых полос в длинноволновую область спектра (рис. 2). Как видно из табл. 2, термообработка полимеров сопровождается увеличением содержания углерода и уменьшением количества водорода в остатке, что свидетельствует о карбонизации исходных продуктов. Одновременно с ростом отношения С : Н увеличивается дебаланс. Спектры ЭПР полимеров после прогревания до 800° в аргоне и в вакууме представляют собой узкий несимметричный синглет, что обусловлено, вероятно, анизотропией  $\gamma$ -фактора. По данным рентгеноструктурного анализа эти пиролизаты аморфны, что свидетельствует о беспорядочном образовании углеродных сеток.

Как видно из табл. 2, в условиях непрерывного нагревания изменения в структуре ПФ начинаются при температурах выше 550°. Анализ газообразных продуктов распада ПФ в аргоне при 700° показал, что 90% газовой смеси составляет водород. При 1000° увеличивается общее количество газа, но состав его практически не изменяется. Твердый остаток при этих температурах составляет 77,6 и 67,7% соответственно. Дериватографическое исследование деструкции в аргоне показало, что при нагревании ПФ до 750° имеет место интенсивное выделение тепла. Экзотермичность термоде-

струкции обнаружена также для растворимых полимеров, например ПНФ-2 и ПФ<sub>в</sub>. Это свидетельствует о том, что термодеструкция ароматических полимеров сопровождается образованием новых химических связей в результате превращения исходных продуктов в энергетически более выгодные структуры. Последние, по-видимому, представляют собой систему конденсированных ароматических колец. Таким образом, деструкция ароматических полимеров представляет собой сложный химический процесс, включающий как собственно деструктивные процессы, т. е. разрыв химических связей в полимерах под действием тепла (или кислорода), так и вторичные реакции между макромолекулами и продуктами их распада.

### Экспериментальная часть

Исследование термостабильности полимеров на воздухе и в вакууме проводили на автоматических термовесах конструкции ИХФ АН СССР. Кривые потери веса в вакууме сняты при  $P_{\text{ост}} = 10^{-4}$  мм. Термостабильность в аргоне изучали на приборе с кварцевой пружиной. ИК-спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 для образцов полимеров, таблетированных с КBr.

### Выводы

1. Исследована термостабильность на воздухе (в аргоне) и в вакууме полимеров на основе бензола, нафталина, антрацена, их смесей с бензолом, полученных методом окислительной катионной полимеризации в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ , полифенилена, синтезированного по реакции Вюрца-Фиттига, и полимера антрацена, полученного термической полимеризацией мономера при 450°.

2. Обнаружено, что плавкие и растворимые в бензоле фракции полимеров более устойчивы к термоокислительной деструкции по сравнению с неплавкими нерастворимыми фракциями тех же полимеров. При деструкции в вакууме наблюдается обратная зависимость.

3. Показано, что при деструкции полимеров происходит не только разрыв химических связей, но и протекают вторичные реакции между макромолекулами и продуктами их распада.

4. Определены эффективные энергии активации термоокислительной деструкции некоторых полимеров и предложено гипотетическое объяснение механизма окислительных процессов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovačic, A. Kyriakis, *Tetrahedron Letters*, 1962, 467.
2. P. Kovačic, A. Kyriakis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 454, 1963.
3. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
4. N. Bilow, L. J. Miller, *J. Macromolec. Sci.*, A1, 183, 1967.
5. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 449, 1959.
6. А. А. Берлин, Г. В. Белова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1965, № 8, 3.
7. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
8. G. Goldfinger, *J. Polymer Sci.*, 4, 93, 1949.
9. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская, Б. А. Охорин, Высокомолек. соед., Б12, № 11, 1970.
10. В. А. Вонсяцкий, Диссертация, 1966.
11. M.-L. Josien, N. Fuson, *Bull. Soc. chim. France*, 1952, 389.
12. M.-L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas, T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, 21, 331, 1953.
13. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, 154, 627, 1964; В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.
14. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лигоноцкий, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.

15. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137, 1968.
  16. H. L. Friedman, J. Polymer Sci., C6, 183, 1964.
  17. H. H. Horovitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 1464, 1963.
  18. L. Reich, J. Polymer Sci., B3, 231, 1965.
  19. L. C. Scala, W. W. Hickam, J. Appl. Polymer Sci., 9, 245, 1965.
- 

## THERMOSTABILITY OF OLIGOMERIC ARYLENES

*A. A. Berltn, G. B. Belova, V. A. Grigorovskaya*

### S u m m a r y

It have been studied thermostabilities of polymers on the basis of benzene, naphthalene, anthracene obtained by oxidative cationic polymerization in presence of  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{CuCl}_2$ , of polyphenylene synthesized by Wurz-Vittig's reaction and of anthracene polymer obtained by thermal polymerization at  $450^\circ\text{C}$ . In air under the conditions of dynamical thermogravimetry the polymers are stable to  $500$ — $550^\circ\text{C}$ . In argon polymers are not completely decomposed but form amorphous carbonized product stable at temperatures above  $800^\circ\text{C}$ .

---