

УДК 536.541.24

О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ НЕКОТОРЫХ ОЛИГОАРИЛЕНОВ

А. А. Берлин, В. А. Григоровская, О. Г. Сельская

Олигомеры на основе ароматических соединений (олигоарилены), являющиеся представителями класса полимеров с системой сопряжения, привлекают внимание исследователей благодаря ценному и интересному комплексу свойств, прежде всего, высокой термической, радиационной и химической стойкости [1–3].

Усилия последних лет привели к созданию олигоариленов, сочетающих высокую термостабильность с растворимостью и способностью размягчаться при сравнительно невысоких температурах [4, 5]. Исследование структурных характеристик такого рода продуктов, а также влияния молекулярного веса на термическую и термоокислительную стабильность представляет несомненный интерес. Не исключено, что полученные для олигоариленов закономерности будут иметь общий характер для полимеров с системой сопряжения.

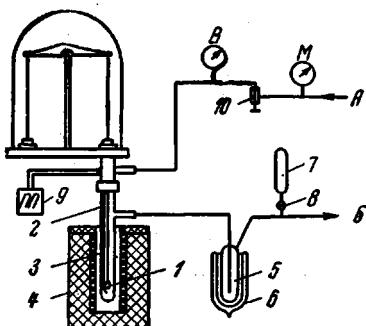
Экспериментальная часть

Исследовали различные фракции полимера антрацена (ПА), а также сополимера антрацена с бензолом (ПАБ), полученных в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса и окислителя [6].

Фракционирование ПА проводили методом дробного осаждения*, фракционирование ПАБ — последовательным растворением в бензоле и бромбензоле, после чего фракции осаждали метанолом из смеси полимер — мономер.

Рис. 1. Часть схемы установки ВТВ-4:

1 — кварцевая чашечка с навеской полимера, 2 — кварцевая трубка, 3 — термопара, 4 — электрическая печь, 5 — ловушка, 6 — сосуд Дьюара, 7 — ловушка для отбора газообразных продуктов, 8 — вакуумный кран, 9 — потенциометр ШШ, 10 — вакуумный сильфонный вентиль, М — образцовый манометр, В — образцовый вакуумметр, А — аргон, Б — вакуум



Молекулярные веса измеряли в хлороформе термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [7]. M_n наиболее высокомолекулярных фракций сополимеров определяли из вискозиметрических данных.

Электронные спектры различных фракций ПА снимали на спектрофотометре СФ-4; концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) измеряли с помощью радиоспектрометра ЭПР-2.

Термостабильность олигоариленов оценивали термогравиметрически на автоматических термовесах типа АТВ-2 [8] (на воздухе) и ВТВ-1 (в вакууме) в условиях непрерывного подъема температуры со скоростью ~ 200 град/час. Продукты деструкции, выделяющиеся при исследовании олигоариленов в вакууме, смывали со сте-

* Фракционирование ПА проведено Н. В. Пажитновой.

нон кварцевой трубки 2 (рис. 1) хлороформом и анализировали затем с помощью тонкослойной хроматографии на окиси алюминия. Концентрация растворов для хроматографирования составляла ~ 2%.

Результаты и их обсуждение

Исследование подвергали олигоарилены, доминирующей структурной единицей которых является 9,10-дизамещенная антраценовая единица. Кроме того, в ПАБ содержатся фенильные группы, которые составляют разветвление цепи [6].

В ряду полимеров антрацена исследовали шесть фракций растворимого ПА и биантрил, который можно считать первым гомологом антрацена. Исследованные полимерные фракции не содержали заметных количеств

хлора и были идентичны по составу, по данным ИК- и УФ-спектров. Значения молекулярных весов и концентрации ПМЦ в исследованных продуктах приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, с увеличением \bar{M}_n фракции в ней увеличивается концентрация ПМЦ, что согласуется с литературными данными для фракционированного полифенилацетилена [9, 10].

Одновременно в электронных спектрах увеличивается поглощение в области выше 420 мкм (рис. 2).

Термогравиметрические кривые различных фракций ПА, а также 9,9'-биантрила приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, кривые ТГА в вакууме четко разделяются; в зависимости от молекулярного веса фракции (рис. 3, б). Наименьшей термостабильностью обладает фракция 6 (табл. 1). Для нее характерна почти 100%-ная потеря веса и смещение термогравиметрической кривой в область более низких температур. Для остальных фракций начало подъема кривых ТГА происходит примерно при одинаковых температурах, од-

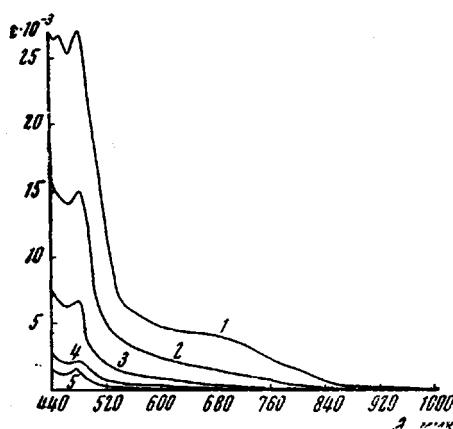


Рис. 2. Длинноволновой спад в электронных спектрах полимеров антрацена различного молекулярного веса: 1 — 2230; 2 — 1620; 3 — 1080; 4 — 780; 5 — 550

бильностью обладает фракция 6 (табл. 1). Для нее характерна почти 100%-ная потеря веса и смещение термогравиметрической кривой в область более низких температур. Для остальных фракций начало подъема кривых ТГА происходит примерно при одинаких и тех же температурах, од-

Таблица I

Характеристики различных фракций полиантрацена

Показатель	Фракция, №						9,9'-биантрил
	1	2	3	4	5	6	
M_n	2230	1620	1080	920	780	550	354
Концентрация ПМЦ, спин/г	$6,7 \cdot 10^{18}$	$3,1 \cdot 10^{18}$	$8,7 \cdot 10^{17}$	$3,3 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$< 10^{14}$

нако наклон кривых различен. По мере увеличения \bar{M}_n фракций на кривых все более отчетливо проявляются два перегиба, и происходит закономерное уменьшение общего количества весовых потерь.

Для выяснения различия в поведении фракций мы попытались проанализировать продукты их деструкции. Основная масса выделяющихся продуктов (не менее 90%) оседала на стенках кварцевой трубы в зоне нагрева электропечи (рис. 1) и представляла собой низкомолекулярные продукты от светло-желтой до темно-коричневой окраски. Их качественный

анализ был осуществлен с помощью метода тонкослойной хроматографии. Параллельно проводили анализ исходных фракций.

Для наиболее низкомолекулярных фракций (см. табл. 1) хроматограммы продуктов, выделяющихся при термической деструкции, практически не отличаются от исходных фракций, имеет место лишь увеличение интенсивности некоторых полос. Всего на хроматограммах низкомолекулярных фракций выявлено, кроме полимера, четыре «примесных» соединения, из которых идентифицированы антрацен и 9,9'-биантрил. Следовательно,

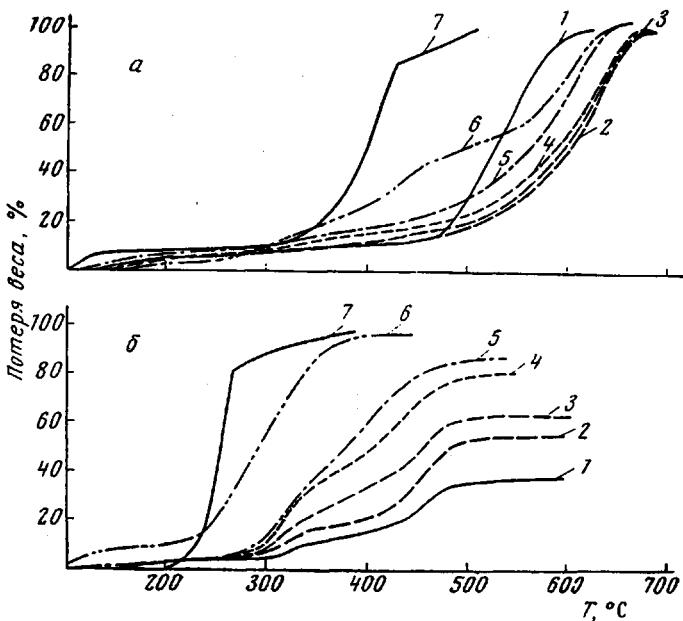


Рис. 3. Кривые ТГА на воздухе (а) и в вакууме (б) фракций полиантрацена молекулярного веса 2230 (1), 1620 (2), 1080 (3), 920 (4), 780 (5), 550 (6) и биантрила (7)

можно считать, что при термообработке в вакууме происходит в основном разгонка низкомолекулярных фракций ПА с некоторым изменением концентрации примесных соединений.

Для более высокомолекулярных фракций наблюдается обратная картина: хроматограммы выделяющихся продуктов существенно отличаются от таковых для исходных фракций. Если для исходных полимеров характерны однородные хроматограммы, на которых отчетливо проявляются лишь сильно размытые (из-за большой концентрации) полимерные пятна, то продукты деструкции высокомолекулярных фракций дают на хроматограммах 8—12 достаточно интенсивных полос, большинство из которых окрашено в различные оттенки желтого цвета (от лимонного до кирпично-го). Среди продуктов деструкции идентифицированы антрацен, 9,9'-биантрил и 9,10-дигидроантрацен, отсутствующие в заметных количествах в исходных полимерах. Интенсивность окрашенного в различные оттенки коричневого цвета «полимерного» пятна на стартовой линии хроматограмм продуктов деструкции высокомолекулярных фракций ПА очень невелика. По-видимому, при термической деструкции высокомолекулярных фракций ПА наиболее характерным процессом является распад олигомерной цепи на отдельные низкомолекулярные фрагменты, которые затем могут претерпевать различные превращения (гидрирование, внутримолекулярная конденсация и т. д.). При этом существенно, что деструкция сопровождается процессом структурирования, в результате чего кривые ТГА приобретают ступенчатый вид, а олигомеры в ходе деструкций дают стабильные остат-

ки, представляющие собой нерастворимые продукты сшитой структуры. Величина стабильного остатка возрастает с ростом M_n . Хроматографический анализ продуктов распада фракции № 2 (табл. 1), выделяющихся при температурах нагревания до 400° и от 400 до 500°, показал, что на первом этапе выделяются более низкомолекулярные соединения и в меньшем количестве, чем на втором. Так, в интервале от 400 до 500° среди продуктов деструкции обнаружены значительные количества полимеров, которые проявляются в виде интенсивного коричневого пятна на стартовой линии хроматограммы. Интенсивность соответствующего пятна на хроматограмме продуктов деструкции фракции № 2 в интервале до 400° крайне незначительна.

Таким образом, термостабильность полимеров антрацена в вакууме возрастает с повышением молекулярного веса, при этом потери веса для низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций обусловлены принципиально различными процессами. По-видимому, в реальных полидисперсных полимерах имеют место как те, так и другие процессы. При этом за образование стабильных остатков ответственны в основном высокомолекулярные фракции, тогда как потери веса, особенно при относительно невысоких температурах, обусловлены в значительной степени возгонкой низкомолекулярных фракций.

При рассмотрении кривых ТГА, полученных на воздухе (рис. 3, а), прежде всего обращает на себя внимание смещение начала интенсивного распада олигомеров в зону более высоких температур (приблизительно на 200°) по сравнению с деструкцией в вакууме. Это обстоятельство, по-видимому, связано с большим вкладом вторичных процессов структурирования, в которых могут принимать участие также продукты деструкции, скорость удаления которых из системы в данном случае значительно ниже, чем в вакууме.

При возрастании M_n от 354 до 920 происходит заметное увеличение термостабильности на воздухе; дальнейшее повышение молекулярного веса до 1620 не оказывает существенного влияния; наконец, при повышении M_n от 1620 до 2230 наблюдается резкое понижение устойчивости к термоокислительным воздействиям. Таким образом, в случае полимеров антрацена повышение M_n выше определенного предела приводит к уменьшению термостабильности на воздухе.

Различное влияние молекулярного веса на устойчивость к термическим и термоокислительным воздействиям, обнаруженное нами для растворимых полимеров антрацена, не является случайным и подтверждено на других олигоариленах. В качестве еще одного примера приведем результаты, полученные на более широких, чем в предыдущем случае, фракциях ПАБ.

Некоторые характеристики различных фракций ПАБ представлены в табл. 2, термостабильность на воздухе и в вакууме — на рис. 4.

Из табл. 2 следует, что в ряду АБ — АББ — АБН наблюдается уменьшение растворимости, возрастание M_n и концентрации ПМЦ с одновременным сужением сигнала ЭПР.

Как показывает термогравиметрический анализ, термостабильность в условиях вакуума возрастает при переходе от АБ к АББ и АБН (рис. 4, б). Анализ возгоняющихся в этих условиях продуктов деструкции методом тонкослойной хроматографии на окси алюминия во всех случаях показал присутствие антрацена, биантрила и других низкомолекулярных соединений, отсутствующих в исходных фракциях. Интенсивность окрашенного в различные оттенки коричневого цвета «полимерного» пятна на стартовой линии хроматограммы продуктов деструкции очень невелика. Таким образом, при термообработке в вакууме для всех исследованных фракций ПАБ первичным актом является деструкция на низкомолекулярные фрагменты. При этом термостабильность в вакууме сополимеров, как и в случае полимеров антрацена, заметно возрастает с ростом M_n .

Термогравиметрический анализ на воздухе дает обратную картину: не-

растворимая фракция обнаруживает наименьшую стойкость к термоокислительной деструкции (рис. 4, а).

Незначительные различия в структуре отдельных фракций ПАБ (табл. 2) вряд ли могут оказывать существенное влияние на взаимное положение кривых ТГА.

Обнаруженные особенности влияния \bar{M}_n на термостабильность подтверждаются результатами работы [11]. Согласно этим данным, нераство-

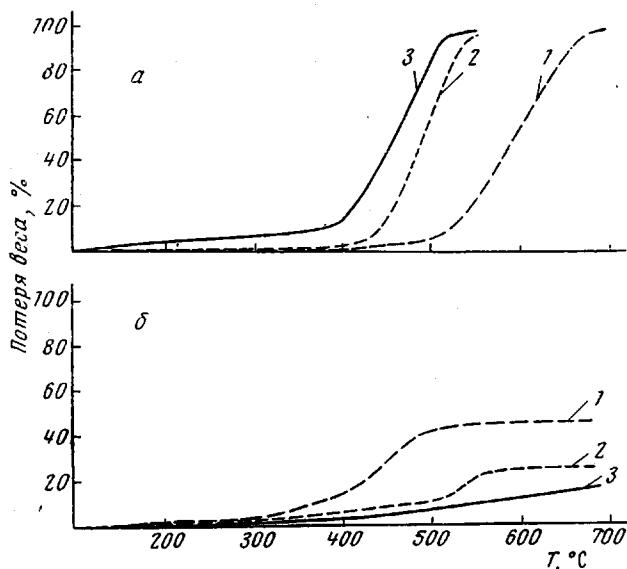


Рис. 4. Кривые ТГА на воздухе (а) и в вакууме (б) различных фракций сополимера антрацена с бензолом: 1 — АБ, 2 — АББ, 3 — АБН

римые фракции целого ряда олигоариленов на основе нафтилина и антрацена обладают более высокой термической стойкостью, но меньшей устойчивостью к термоокислительным воздействиям, чем соответствующие растворимые полимеры.

Таблица 2

Характеристики фракций сополимера антрацена с бензолом

Фракция	С/(Н + Сl) (по данным элементар- ного ана- лиза)	Хлор, %	Фениль- ные груп- пы (по данным ИК-спект- ров), мол. %	\bar{M}_n	ЭПР		Т. раз- мягч., °С
					концен- тра- ция ПМЦ, спил/г	шири- на сиг- нала, σ	
Растворимая в бензole (АБ)	18,9	0,3	22—30	1150	$7,3 \cdot 10^{17}$	6,7	240—250
Растворимая в бромбензole (АББ)	19,4	2,0	18—25	2400	$2,2 \cdot 10^{18}$	5,7	Не раз- мягают- ся до 500°
Нерастворимая в бромбензole (АБН)	19,9	6,7	6—10	—	$1,7 \cdot 10^{19}$	5,6	

Полученные результаты можно, по-видимому, объяснить тем, что при нагревании олигоариленов на воздухе существенную роль играют ПМЦ, присутствующие в полимерах. При увеличении молекулярного веса имеет место конкурирующее влияние двух факторов. С одной стороны, как и в случае других полимеров, увеличение длины цепи должно способствовать

возрастанию термостабильности [5, 12]. С другой стороны, наблюдающийся при этом рост концентрации ПМЦ, по-видимому, приводит к повышению степени взаимодействия полимера с кислородом, а также интенсивности термоокислительной деструкции.

После достижения определенного предела второй фактор начинает преувеличивать, следствием чего является понижение термостабильности на воздухе с возрастанием \bar{M}_n полимера. Существенная роль ПМЦ в такого рода процессах вытекает также из работы [11], где было показано, что олигоарилены на основе нафтилина и антрацена с более высокой концентрацией ПМЦ и неизменной основной структурой обладали пониженной термостабильностью на воздухе по сравнению с соответствующими обычными полимерами примерно равного молекулярного веса.

Вероятно, влияние ПМЦ на термоокислительную деструкцию олигоариленов можно считать частным случаем инициирования радикальных процессов, протекающих в соединениях с системой сопряжения, присущими в них парамагнитными центрами («эффект локальной активации»).

Выводы

1. Исследованы некоторые структурные характеристики, а также термостабильность в вакууме и на воздухе различных фракций полимера антрацена и сополимера антрацена с бензолом.

2. Показано, что при термообработке в вакууме высокомолекулярных фракций олигоариленов происходит деструкция на низкомолекулярные фрагменты с одновременным образованием стабильного остатка. Потери веса для низкомолекулярных фракций в значительной мере обусловлены возгонкой исходных полимеров в вакууме.

Термостабильность олигоариленов в вакууме возрастает по мере увеличения молекулярного веса.

3. Обнаружено, что термостабильность олигоариленов на воздухе после достижения определенного значения молекулярного веса уменьшается при его последующем возрастании. Последнее обусловлено, по-видимому, влиянием парамагнитных центров, присущих в полимерах с системой сопряжения, на процесс взаимодействия полимеров с кислородом.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1969

Литература

1. P. Kovačić, A. Kugakiš, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
2. P. Kovačić, V. J. Marchionna, J. P. Kovačić, J. Polymer Sci., A3, 4297, 1965.
3. P. Kovačić, M. B. Feldman, J. P. Kovačić, J. B. Lando, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1735, 1968.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
5. N. Bilow, L. J. Miller, J. Macromolec. Sci. A1, 183, 1967.
6. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., А12, 1497, 1970.
7. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
8. Л. Н. Гальперин, Ж. физ. химии, 36, 2294, 1962.
9. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа, Высокомолек. соед., А9, 171, 1967.
10. P. Ehrlich, J. Macromolec. Sci., B2, 153, 1968.
11. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская, Высокомолек. соед., А12, 2351, 1970.
12. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 1794, 1968.

**ABOUT THERMOSTABILITY OF FRACTIONED SAMPLES
OF SOME OLIGOARYLENES**

A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, O. G. Sel'skaya

S u m m a r y

On the example of anthracene polymers and copolymers with benzene, relation between structural characteristics and molecular weight from one hand and thermostability in vacuum and in air on the other has been studied. In vacuum thermostability is increased with the molecular weight, in air after approaching of the certain limit the reverse dependence is observed. The dependence is probably connected with paramagnetic centers influence on the interaction of the polymers with oxygen.
