

УДК 678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛА

Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, И. В. Журавлева,**В. В. Родэ, А. И. Сиднев**

Хотя синтезу поликсилидена (полифениленвина) посвящено большое число работ, его свойства почти не изучены. Это во многом объясняется тем, что в большинстве случаев при синтезе поликсилидена из мономеров получаются продукты, нерастворимые ни в одном из известных растворителей [1—4]. Полифениленвенил (ПФВ), синтезированный при исчерпывающем дегидробромировании бромированного полифенилентила (БПФЭ) в диметилформамиде в присутствии LiI [5, 6], обладает хорошей растворимостью во многих растворителях, в том числе в таких, как метиленхлорид, хлороформ, тетрагидрофуран и т. д.

Объектом исследований, результатам которых посвящена настоящая работа, был ПФВ с остаточным содержанием брома 1,41 %. Молекулярный вес этого образца равен 4000 (обратная збулиоскопия в хлороформе). Характеристическая вязкость полимера, определенная в растворе в диметилформамиде при 25°, равна 0,12 д.л./г., причем зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации ПФВ является линейной. В то же время известно, что для многих полимеров с системой сопряженных связей (ПСС) эта зависимость носит аномальный характер, причем аномалия состоит в том, что при уменьшении концентрации полимера приведенная вязкость проходит через максимум [7—9].

Рентгеноструктурное исследование ПФВ показало, что этот полимер является аморфным, хотя и обладает несколько более упорядоченной структурой, чем исходный БПФЭ.

На рис. 1 приведена термомеханическая кривая ПФВ, из которой следует, что этот полимер из стеклообразного состояния непосредственно переходит в вязко-текущее. Такая температурная зависимость деформации типична для полимеров с системой сопряженных связей [10].

ПФВ обладает стабильным парамагнетизмом и характерным сигналом ЭПР в виде узкого синглета с *g*-фактором свободного электрона. Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) в исследуемом образце равна $2,4 \cdot 10^{16}$ спин/г. Сигналы ЭПР на воздухе и в вакууме отличаются незначительно. Так как получение ПФВ проводили в условиях, исключающих попадание парамагнитных примесей, то можно считать, что наблюдаемые ПМЦ связаны с образованием в процессе синтеза полимера блоков с системой сопряженных связей. Сказанное подтверждается и тем, что нагревание ПФВ в диметилформамиде в течение 10 час. при 150° не приводит к понижению концентрации ПМЦ, что должно было бы наблюдаться, если ПМЦ являются «застрявшими» свободными радикалами. Таким образом, парамагнетизм ПФВ того же происхождения, что и парамагнетизм других полисопряженных систем [11—13].

Прогревание ПСС в вакууме приводит к значительному росту концентрации ПМЦ. Это явление обусловлено увеличением системы сопряжения вследствие образования при пиролизе подобных полимеров отдельных конденсированных участков [14]. Нагревание ПФВ в вакууме также соп-

ровождается увеличением концентрации ПМЦ в полимере (рис. 2), причем вновь приобретенные ПМЦ являются стабильными, и их концентрация не уменьшается в течение длительного времени. Следует отметить, что концентрация ПМЦ при прогревании ПФВ на воздухе значительно выше, чем при аналогичной обработке полимера в вакууме.

С целью дальнейшего изучения строения макромолекул ПФВ были сняты его спектры в ИК- и УФ-областях. На рис. 3, а показан ИК-спектр

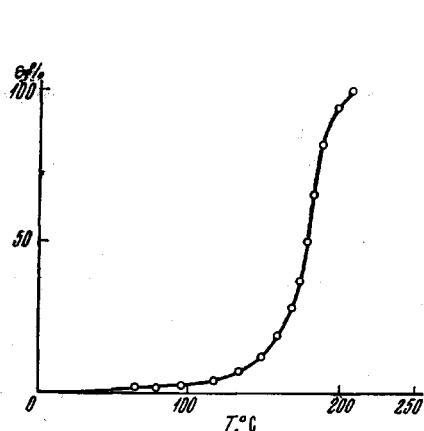


Рис. 1

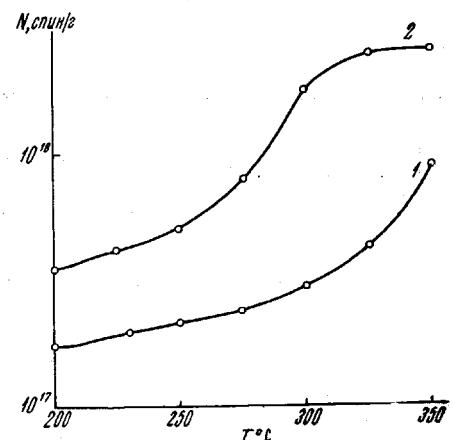


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханическая кривая ПФВ

Рис. 2. Зависимость концентрации ПМЦ в ПФВ от температуры при прогревании полимера:

1 — в вакууме (10^{-4} мм), 2 — на воздухе. Скорость повышения температуры 2 град/мин

ПФВ. Отличительной особенностью этого спектра по сравнению с ИК-спектром исходного полифениленэтила [15] является интенсивное поглощение при 965 см^{-1} . Такую полосу дают этиленовые двойные связи в присутствии заместителей в *транс*-положении, причем поглощение обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями атомов водорода при двойной связи [16]. Эта полоса обнаружена в спектрах *транс*-стильбена [17, 18] и поликсилиденов, синтезированных различными методами [4—3]. Сопряжение с ароматическими ядрами, как у стильтенов, не влияет на положение полосы 965 см^{-1} [16], поэтому она не позволяет судить о степени сопряжения в макромолекулах ПФВ. В то же время эта полоса специфична для *транс*-конфигурации при этиленовой связи.

Транс-конфигурация макромолекул ПФВ подтверждается и отсутствием в его ИК-спектре полосы вблизи 1625 см^{-1} , характерной для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связи, сопряженной с ароматическим ядром. Эти колебания неактивны у соединений, которые имеют *транс*-конфигурацию относительно двойной связи, совпадающей с центром симметрии [16]. Для сравнения можно указать, что в ИК-спектре *транс*-стильбена ввиду высокой симметрии молекулы такая полоса отсутствует. Не проявляется она и в ИК-спектре поликсилиденов.

В ИК-спектре ПФВ отсутствует полоса при 1446 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям метиленовых групп. Эта полоса очень интенсивна в ИК-спектре полифениленэтила [15]. Остальные полосы, обнаруживаемые в ИК-спектре ПФВ в приведенном диапазоне частот, совпадают с ИК-спектром полифениленэтила [15].

Электронный спектр ПФВ имеет интенсивную полосу поглощения при 314 мкм (рис. 3, б). Эта полоса поглощения характерна для сопряженных систем с фенильными ядрами в цепи [19]. В УФ-спектре *транс*-стильбена была обнаружена интенсивная полоса вблизи 290 мкм [20]. Таким обра-

зом, при переходе от *транс*-стильбена к ПФВ происходит относительно небольшое смещение максимума поглощения в сторону более длинных волн, не соответствующее высокой степени сопряжения в макромолекулах ПФВ. УФ-спектр дистирилбензола, который может рассматриваться как низкомолекулярная модель линейного полифениленвинаила, содержит полосу поглощения вблизи 340 мкм [21]. Такое смещение максимума поглощения в область более коротких волн в спектре ПФВ может быть объ-

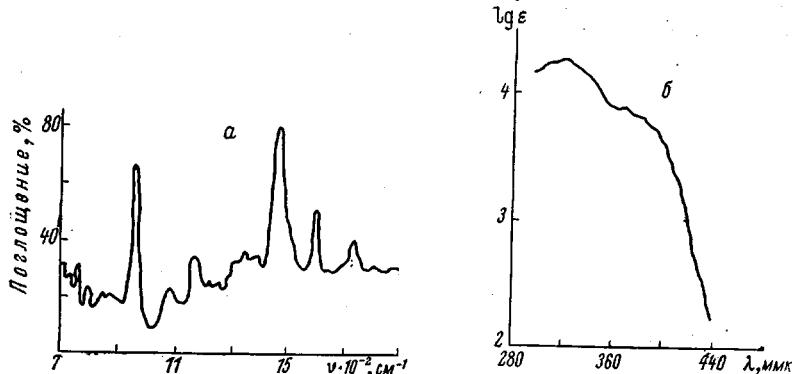


Рис. 3. ИК- (а) и УФ-спектр (б) ПФВ

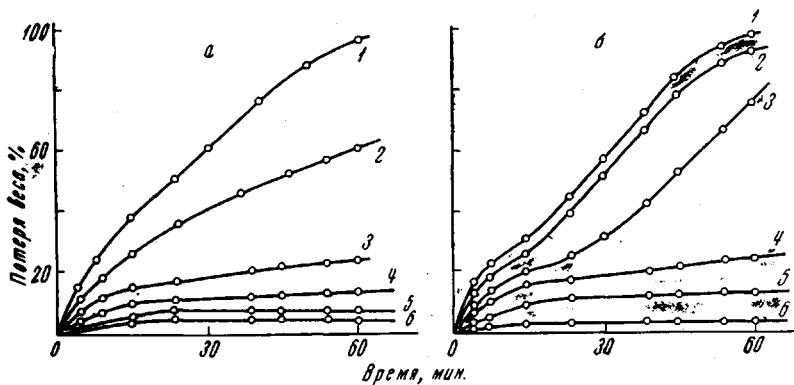


Рис. 4. Термическая деструкция ПФВ в вакууме (а) и термоокислительная деструкция его на воздухе (б) при различных температурах:
а: 1 — 500, 2 — 450, 3 — 425, 4 — 400, 5 — 350, 6 — 250°; б: 1 — 500, 2 — 475,
3 — 450, 4 — 425, 5 — 400, 6 — 225°

яснено, по-видимому, уменьшением копланарности вследствие значительной разветвленности данного полимера и присутствия в его цепях, наряду с *пара*-замещенными фенильными ядрами, также *ортого*- и *мета*-замещенных ядер.

Термические воздействия на ПСС приводят к сложным химическим превращениям, которые обусловливают значительные изменения физико-химических и электрофизических свойств полимеров [7, 22]. Несмотря на то что термическая обработка ПСС предоставляет возможность изменять в широких пределах свойства ПСС, до последнего времени этот вопрос не являлся объектом систематических исследований.

Нами были изучены некоторые особенности термической и термоокислительной деструкции ПФВ. На рис. 4, а приведены кривые потери веса при пиролизе ПФВ в вакууме в интервале температур 250—500°, из которых следует, что до 350° не происходит значительной деструкции образца, причем общие потери веса при этих температурах не превышают 8%. Характер кривых такой же, как и при пиролизе в вакууме полифенилацетиленов и других ПСС [23]: за быстрым ростом потеря веса на начальных

стадиях следует резкое уменьшение скорости термического разложения. Эта картина наблюдается при переходе к каждой последующей температуре до тех пор, пока пиролитические процессы не приведут к интенсивному распаду полимерных продуктов.

В литературе такое поведение ПСС при термической деструкции объясняют тем, что при повышенных температурах ПСС способны вступать в реакции, протекающие по механизму квазирадикальной полимеризации. В результате образуются более устойчивые соединения с конденсированными ядрами. Переход линейных или разветвленных полимеров к полимерам с конденсированными ароматическими циклами ведет к увеличению

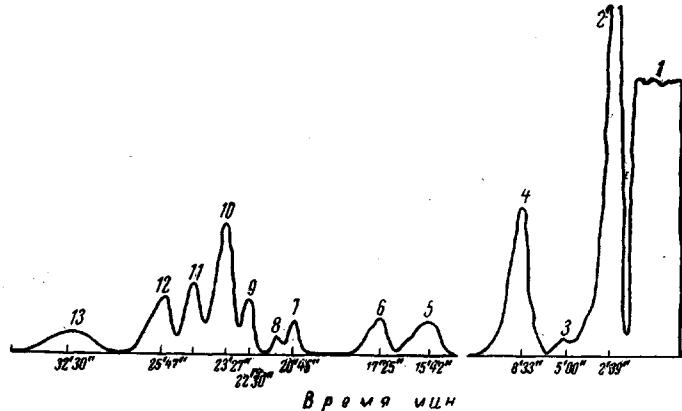


Рис. 5. Хроматограмма продуктов термоокислительной деструкции ПФВ; 350° , $v_0 = 5 \text{ л/час}$, продолжительность окисления 180 мин. Обозначение пиков в табл. 1

нию термостабильности вследствие образования жестких сеток и уменьшения внутренней энергии системы, характеризующейся большей степенью делокализации π -электронов [23, 24].

Уже при относительно невысоких температурах пиролиза ПФВ ($250-300^\circ$) происходит полная потеря растворимости полимера. Деструкция ПФВ сопровождается увеличением концентрации ПМЦ. При температурах выше 300° в газообразных продуктах пиролиза были обнаружены водород и этан. Все эти факты согласуются с приведенными выше объяснением особенностей термической деструкции ПСС.

Кинетический анализ термической деструкции ПФВ показал, что в интервале температур $400-500^\circ$ процесс распада полимера описывается уравнением первого порядка и подчиняется закону Аррениуса. Эффективная энергия активации пиролиза ПФВ равна 53 ккал/моль.

На рис. 4, б приведены кинетические кривые потерь веса при термоокислительной деструкции ПФВ. Эти опыты проводили на воздухе в интервале температур $225-500^\circ$. При сравнении кривых термической и термоокислительной деструкции ПФВ обращает на себя внимание тот факт, что на начальных стадиях до температуры $\sim 425^\circ$ характер кинетических кривых, снятых на воздухе, не отличается от характера кривых, полученных при пиролизе полимера в вакууме. Аналогичное явление наблюдали Берлин и сотрудники при изучении деструкции полифенилацетилена на воздухе и в среде аргона [23]. Это подтверждает важную роль процессов химического структурирования, которые протекают одновременно с процессами термической и термоокислительной деструкции ПСС.

Кинетика термоокислительной деструкции ПФВ в интервале температур $400-500^\circ$ на начальной стадии, не превышающей 20% потери веса, подчиняется уравнению первого порядка. Эффективная энергия активации на этой стадии, определенная из температурной зависимости констан-

ты скорости термоокислительной деструкции ПФВ в аррениусовых координатах, равна 43 ккал/моль. Как видно из рис. 4, б, на последующих стадиях в указанном интервале температур термоокислительное разложение ПФВ принимает отчетливо выраженный автокаталитический характер.

Термоокислительная деструкция многих полимеров является ускоряющейся цепной реакцией с вырожденными разветвлениями [25]. В случае насыщенных карбоцепных полимеров ускоряющим агентом, вызывающим вырожденные разветвления, служит гидроперекись. При термоокислении ПФВ трудно представить, что автокатализ вызывается накоплением перекисных соединений, поскольку накопление перекисей в условиях столь высоких температур кажется маловероятным. Кроме того, известно, что ПСС инициируют распад органических перекисей [26].

Мы уже отмечали, что в процессах термоокислительной деструкции ПФВ существенную роль играет химическое структурирование. Образующиеся при этом продукты являются, по-видимому, сильными доносами электронов и более активно взаимодействуют с кислородом воздуха. Поэтому автокатализ, проявляющийся на более глубоких стадиях термоокисления ПФВ при температурах выше 400°, объясняется, вероятно, активирующим влиянием парамагнитных центров, концентрация которых значительно выше при термолизе ПФВ на воздухе, чем в вакууме.

Для изучения характера продуктов термоокислительной деструкции ПФВ последний был подвергнут окислению в струевой вакуумной установке [27] с фракционированием продуктов распада, которые далее анализировали хроматографически. Состав продуктов деструкции приведен в табл. 1. Кроме конечных продуктов окисления — окислов углерода и воды, были обнаружены и другие кислородсодержащие соединения: бензальдегид, бензойная кислота, дифенолы.

Присутствие трех изомерных дифенолов среди продуктов термоокисления ПФВ подтверждает различный характер замещения фенильных ядер в полимере.

Одной из особенностей полимеров с системой сопряженных связей является их способность взаимодействовать со свободными радикалами, что позволяет им выступать в качестве ингибиторов процессов термической и термоокислительной деструкции многих промышленных полимеров. В настоящее время проводится систематическое исследование эффективности ПСС как стабилизаторов высокотемпературных процессов старения различного рода полимеров [28—30]. Показано, в частности, что способность ПСС замедлять радикальные реакции, происходящие при деструкции полимеров, зависит от полярности последних. Эту особенность стабилизирующего действия ПСС связывают со специфичностью эффекта локальной активации, одним из проявлений которого является высокая реакционная способность ПСС по отношению к свободным радикалам. Большое влияние на эффект локальной активации оказывает полярность реакционной среды. Поэтому полисопряженные системы наиболее сильно стабилизируют

Таблица 1
Состав продуктов термоокислительной деструкции ПФВ при 350° ($V_{O_2} = 5 \text{ л/час}$)

| Номер пика на хроматограмме (рис. 5) | Компоненты смеси | Содержание вес. % |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | Растворитель, CCl_4 | — |
| 2 | Бензол | 42,9 |
| 3 | Не идентифицирован | 1,5 |
| 4 | Вода | 14,8 |
| 5 | Бензальдегид | 4,2 |
| 6 | Фенол | 4,1 |
| 7 | Пирокатехин | 1,9 |
| 8 | Бензойная кислота | 1,2 |
| 9 | Не идентифицирован | 4,0 |
| 10 | Дифенилоксид | 10,1 |
| 11 | Резорцин | 6,2 |
| 12 | Гидрохинон | 5,5 |
| 13 | Не идентифицирован | 3,6 |

процессы термоокислительной деструкции полярных полимеров (полиэфиры, полиамиды). В процессах же термической деструкции, в том числе при дегидрохлорировании поливинилхлорида в инертной атмосфере, ПСС проявляют слабое ингибирующее действие [31].

Исходя из сказанного, мы проверяли возможность использования ПФВ как ингибитора радикальных процессов в случае термоокислительной деструкции таких полимеров, как полиарилат Ф-2 и полиамид А-2. Эффективность ПФВ как стабилизатора оценивали по уменьшению потери веса

Таблица 2
Стабилизация полимеров при введении 5 вес. %
полифениленвинала
(Температура опытов 350°)

| Полимер | Продолжительность прогревания ПФВ при 200°, мин. | Потери веса, % | |
|----------------|--|----------------|---------|
| | | 30 мин. | 60 мин. |
| Полиарилат Ф-2 | Без добавки | 4,7 | 7,7 |
| | 0 | 3,0 | 3,7 |
| | 100 | 3,1 | 3,7 |
| | 200 | 3,2 | 3,8 |
| | 300 | 3,3 | 4,0 |
| Полиамид А-2 | Без добавки | 3,1 | 8,1 |
| | 0 | 2,0 | 5,0 |
| | 100 | 2,2 | 5,1 |
| | 200 | 2,2 | 5,5 |
| | 300 | 2,4 | 5,4 |

полимеров в процессе нагревания на воздухе при 350°. Как видно из табл. 2, добавка ПФВ к полиарилату Ф-2 и полиамиду А-2 значительно уменьшает потери веса этих полимеров. Следует отметить, что предварительное прогревание ПФВ в вакууме, сопровождающееся увеличением концентрации ПМЦ в полимере, не приводит к усилению его эффективности как стабилизатора термоокислительной деструкции указанных полимеров. Этот факт еще раз показывает, что в реакциях с участием ПСС концентрация ПМЦ в полимере еще не определяет скорости процесса. Важную роль играет структурное соответствие распадающегося полимера и стабилизатора [22]. Кроме того, при увеличении концентрации ПМЦ в полисопряженных системах необходимо считаться с возможностью передачи цепи через ингибитор.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. ПФВ получали по описанной ранее методике дегидробромированием БПФЭ в диметилформамиде в присутствии LiI [5, 6].

Полиарилат Ф-2 синтезирован поликонденсацией фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты в дигитолилметане в токе азота [32].

Полиамид А-2 получали низкотемпературной поликонденсацией анилинфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты в растворе в диметилацетамиде [33].

Методы исследования полимеров. Термическую деструкцию полифениленвинала изучали в вакууме до 10^{-3} мм на установке, позволяющей отбирать пробы и анализировать их на хроматографе [34].

Термоокислительную деструкцию ПФВ, а также смесей полиарилата Ф-2 и полиамида А-2 с ПФВ изучали на воздухе на регистрирующих весах непрерывного взвешивания [35].

ИК-спектр полифениленвинала снимали на приборе UR-10. Образец смешивали с вазелиновым маслом. УФ-спектр ПФВ снимали в растворе в хлороформе на приборе СФ-4А.

Рентгенограммы получали на дифрактометре УРС-50, для чего использовали характеристическое рентгеновское излучение с $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, фильтрованное Ni-фильтром.

Термомеханические свойства для порошкообразных образцов полимеров изучали при постоянной нагрузке $0,8 \text{ кГ/см}^2$ на приборе ТМП-1.

Спектры ЭПР снимали на регистрирующем спектрометре ЭПР-2 на воздухе. В качестве стандартного образца применяли дифенилпикрилгидразил. Линия поглощения записывалась в форме первой производной.

Выводы

1. Установлено, что полифениленвинил (ПФВ) обладает стабильным парамагнетизмом и характеризуется сигналом ЭПР в виде узкого синглета с g -фактором свободного электрона.

2. Изучены основные особенности термической и термоокислительной деструкции ПФВ. Установлено, что этот полимер характеризуется относительно высокой устойчивостью к пиroliza в вакууме и на воздухе.

3. Показана возможность использования ПФВ в качестве ингибитора термоокислительной деструкции полиэфиров и полиамидов.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Hoeg, D. I. Lusk, E. P. Goldberg, J. Polymer Sci., B2, 697, 1964.
2. W. R. Dunnivant, R. A. Markle, J. Polymer Sci., A3, 3649, 1965.
3. K. Ouchi, Austral. J. Chem., 19, 333, 1966.
4. M. Kanbe, M. Okawara, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1058, 1968.
5. Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., А11, 1341, 1969.
6. Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., А12, 1438, 1970.
7. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, 1960, № 7, 139.
8. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
9. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
10. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
11. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 144, 813, 1962.
12. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 405, 1963.
13. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
14. А. А. Берлин, Г. В. Белова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1965, № 8, 3.
15. Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нуждина, Высокомолек. соед., 6, 975, 1964.
16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
17. H. W. Thompson, E. Vago, M. C. Corfield, S. F. Orr, J. Chem. Soc., 1950, 214.
18. D. F. Tag, L. A. Sarpino, J. Amer. Chem. Soc., 78, 475, 1956.
19. Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии изд-во «Мир», 1964.
20. Е. А. Graude, J. Chem. Soc., 1949, 1902.
21. А. А. Ваншнейдт, М. Г. Краковяк, Высокомолек. соед., 5, 805, 1963.
22. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
23. А. А. Берлин, Г. В. Белова, А. И. Шерле, Н. А. Маркова, Высокомолек. соед., А11, 172, 1969.
24. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 881.
25. М. Б. Нейман, Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 409.
26. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Л. И. Махонина, О. Г. Сельская, Г. В. Белова, Пласт. массы, 1965, № 12, 8.
27. А. И. Сиднев, А. Н. Праведников, Б. М. Kovarskaya, Высокомолек. соед., А10, 1178, 1968.
28. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 4, 1172, 1962.
29. А. А. Берлин, Д. М. Яновский, З. В. Попова, Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 133.
30. А. А. Берлин, С. И. Басс, Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
31. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 7, 569, 1965.
32. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
33. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 658, 1967.
34. И. В. Журавлева, В. В. Рода, С. Р. Рафикова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 264.
35. В. В. Рода, И. В. Журавлева, Заводск. лаб., 30, 1518, 1964.

**AN INVESTIGATION OF SEVERAL PROPERTIES
OF POLYPHENYLENVINYL**

**[*G. S. Kolesnikov*], *A. Ya. Vainer, I. V. Zhuravleva,*
*V. V. Rode, [A. I. Sidnev***

S u m m a r y

It was established that polyphenylenvinyl (PPV) is stably paramagnetic and has a E.P.R. narrow singlet signal with a free electronic *g*-factor. The main peculiarities of the thermal and thermooxidative degradation of PPV were studied. It was shown that this polymer has a relatively high stability towards pyrolysis under vacuum and in the air. It was shown that it is possible to use PPV as an inhibitor of thermooxidative degradation of polyesters and polyamides.