

УДК 541.64 : 536.4 : 547.317

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
ДИФЕНИЛБУТАДИНА
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

*M. Г. Чайсер, О. Г. Сельская, Т. Н. Жуйкова,
M. И. Черкашин, А. А. Берлин*

Ранее нами получены некоторые результаты исследований по синтезу, структуре и свойствам полимеров дифенилбутадина (ПДФБ) [1—3]. Цель настоящего сообщения — изучение изменения структуры и свойств ПДФБ в процессе термоокислительной деструкции и высокотемпературной карбонизации.

Экспериментальная часть

Термоокислительной деструкции подвергали образцы ПДФБ, полученные на каталитической системе $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} - \text{TiCl}_4$ (ПК), термической полимеризацией в блоке при 150° (П-150), а также продукты термообработки полимера П-150 при 400° в запаянной под аргоном ампуле (П-400) [1, 2].

Термогравиметрический анализ ПДФБ проводили на автоматических весах типа АТВ-2 [4] и ВТВ-1 конструкции ИХФ АН ССРР при скорости подъема температуры $3\text{ град}/\text{мин}$ на воздухе или при остаточном давлении 10^{-4} мм .

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на пиromетре ФПК-59 с использованием печи с программируемым подъемом температуры со скоростью $3\text{ град}/\text{мин}$. Эталоном служила прокаленная Al_2O_3 .

Термомеханические кривые спрессованных в виде таблеток образцов диаметром 8 мм и высотой $2\text{--}3\text{ мм}$ снимали на приборе [5] при постоянном нагружении, удельном давлении $0,8\text{ кГ}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры около $100\text{ град}/\text{час}$.

ИК-спектры полимеров сняты на приборе UR-10. Образцы запрессовывали в таблетки с КBr по стандартной методике.

Таблица 1
Условия высокотемпературной обработки полидифенилбутадинов *
и электропроводность полученных продуктов

Образец, №	Температура обработки, °С	Время обработки, часы		Потеря веса при обработ- ке, %	Электропро- водность при 300° К , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E, \text{ эв}$
		до установле- ния темпера- туры	выдержка			
1	1400	1,5	0,2	менее 20	—	—
2	1650	1	0,5	менее 20	15	0,04
3	1720	2	0,2	20	9	0,05
4	2100	0,8	2	25	1,7	0,08
5	2500	1,8	2	28	—	—
6	2800	2,8	3	32	1,7	0,08
7	3000	7,5	3	35	—	—

* Образцы 1, 2, 6 получены из полимера П-150 и затем подвергнутого термообработке при 800° [2]; образцы 5 и 7 — из полимера П-150, подвергнутого термообработке при 500° [2]. Содержание углерода в образцах 4—7 составляет 100%.

Условия карбонизации, состав и электропроводность полученных продуктов приведены в табл. 1.

Электропроводность порошкообразных спрессованных образцов измеряли в вакуумной установке при 10^{-3} мм с применением кварцевой ячейки и медных электродов на постоянном токе в интервале температур 20—400°. Сопротивление образцов измеряли реохордным мостом Р-38. Энергию активации проводимости E определяли по уравнению $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПР-2.

Рентгенограммы порошков полимеров сняты на установке УРС-55 в цилиндрической камере диаметром 57,3 мм с использованием $K_{\alpha}Cr$ и ванадиевого фильтра от β -излучения*. Полученные значения интенсивностей дифракционных полос на рентгенограммах и брэгговские периоды, отвечающие этим полосам, приведены в табл. 2. Для определения размеров кристаллитов рентгенограммы снимали на дифрактометре ГУР-3 на отражение от пластика. Диаметр кристаллита в направлении соответствующей кристаллографической оси рассчитывали по формуле [6]

$$L = \frac{81,29}{h \cdot \cos \theta},$$

где L — диаметр кристаллита, Å; h — экспериментально найденная ширина линии с учетом поправок на толщину и поликристалличность образца, мм; θ — угол скольжения, градусы; 81, 29 — константа, определяемая параметрами установки.

Результаты и их обсуждение

Деструкция ПДФБ на воздухе имеет ряд отличительных особенностей по сравнению с процессами термализа в вакууме. Если в случае термической деструкции в вакууме весовые потери в интервале температур

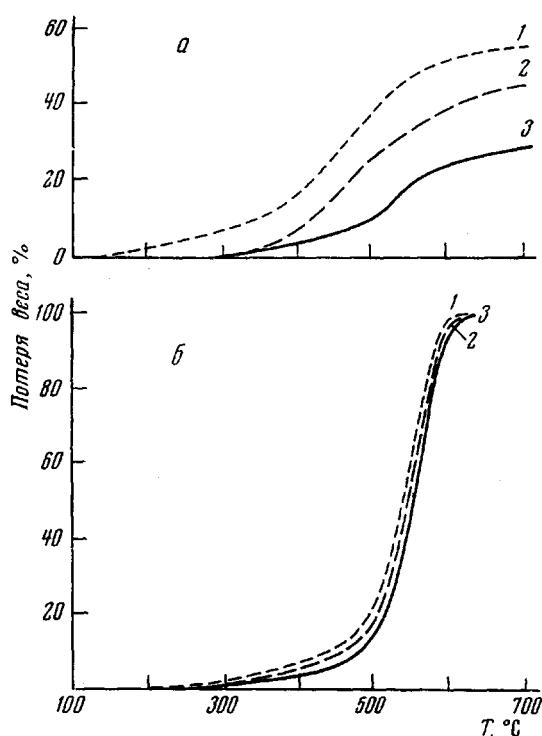


Рис. 1. Кривые ТГА ПДФБ в вакууме (а) и на воздухе (б) для ПК (1), П-150 (2) и П-400 (3)

600—700° резко уменьшаются при определенной глубине разложения, меньшей 60%, то на воздухе, вне зависимости от структуры ПДФБ, происходит полное разложение образца (рис. 1).

Из сравнения кривых ДТА на рис. 2 следует, что четкий экзотермический пик для полимера ПК при 208—225° (в зависимости от условий получения ПК) размывается и последовательно сдвигается в сторону более высоких температур при переходе к образцам П-150 и П-400, проявляясь соответственно в области 200—370° и 300—500°. Вероятно, что протекающие при этом экзотермические реакции не связаны с упорядочением структуры полимера (по данным рентгеноструктурного анализа, а также в связи с отсутствием текучести у образцов П-150 и П-400 (рис. 3)). Остается принять, что появление экзотермического пика на кривой ДТА может быть связано с процессами окисления, внутримолекулярной циклизации или образования спиральных структур. Последнее предположение,

* Рентгеноструктурные данные получены М. Я. Кушнеревым, которому авторы выражают искреннюю признательность.

Таблица 2

Рентгенографические данные продуктов высокотемпературной обработки полимеров дифенилбутадиена

П-1400			П-1500			П-1650			П-1720			П-1800			П-2000		
рефлекс, %	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å	реф- лекс, №	I	d, Å	реф- лекс, №	I	d, Å	реф- лекс, №	I	d, Å
5	оч. сл на ф. диф.	4,20	3	сл. на ф. диф	4,30	1	оч. оч сл. на ф. диф	4,83	6	оч. оч на ш ф. диф	4,16	7	диф	3,91	16	с. ш	3,46
8	оч. сл на ф. диф.	3,72	9	сл. на ф. диф	3,70	4	оч. сл на ф. диф	4,22	15	сл. ш на ф диф	3,47	20	сл	2,10	22	ср. сл	2,07
22	ср. сл. ш	2,07	22	оч. оч сл. ш	2,07	11	ср. сл на ф диф	3,56	21	ср. сл на ф диф	2,08	28	оч. оч оч. оч сл	1,22	29	оч. сл ш	1,21
29	оч. сл ш	1,21	30	оч. оч сл. ш	1,20	22	ср. сл ш	2,07	29	оч. сл ш	1,21	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	29	сл. ш	1,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—

П-2100			П-2300			П-2500			П-2600			П-3000			П-3000		
рефлекс, №	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å	рефлекс, №	I	d, Å
2	диф. ш	4,7	2	оч. оч сл. диф	—	14	ср. ш	3,48	13	с	3,52	17	с	3,43	—	—	—
10	сл. разм	3,61	12	с	3,53	21	ср. сл ш	2,08	19	ср	2,11	18	ср	2,12	—	—	—
19	ср	2,11	19	ср	2,11	29	сл. ш	1,21	23	оч. оч оч. оч сл	1,72	24	оч. оч оч. сл	1,71	—	—	—
26	оч. оч оч. оч сл	1,69	25	оч. оч оч. оч сл	1,70	—	—	—	28	сл	1,22	27	сл	1,23	—	—	—
28	сл	1,22	27	сл	1,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. Цифра в обозначении образца указывает на температуру его обработки; диф — диффузное кольцо, ф — фон, оч — очень, с — сильная,ср — средняя, сл — слабая, разм — размытая, ш — широкая,

во всяком случае для ПК и П-150, отпадает, поскольку образцы вплоть до 350° сохраняют свою растворимость. Не в пользу образования развитых трехмерных структур свидетельствуют и факты деструкции ПДФБ при температурах ниже 350° (уменьшение среднечислового молекулярного веса примерно в 1,3 раза), а также отсутствие характерного для графитоподобных структур сплошного фона поглощения [2] в ИК-спектрах продуктов, подвергнутых кратковременной (вплоть до 500°) или длительной (ниже 436°) термоокислительной деструкции (рис. 4).

Подтверждением тому, что процессы окисления происходят, служат данные элементарного состава (2–6% кислорода) и ИК-спектроскопии для нелетучих остатков после деструкции. Полосы поглощения 1250, 1630, 1710 и 3450 cm^{-1} могут быть отнесены к колебаниям связей в простых эфирах (=C—O—), карбонильных и гидроксильных группах [7].

В пользу внутримолекулярной циклизации свидетельствует практический одинаковый ход кривых ТГА на воздухе для полимеров ПК, П-150 и П-400 (рис. 1) и незначительные потери веса ПДФБ до 450° в условиях как термической, так и термоокислительной деструкции.

Различия в процессах термической и термоокислительной де-

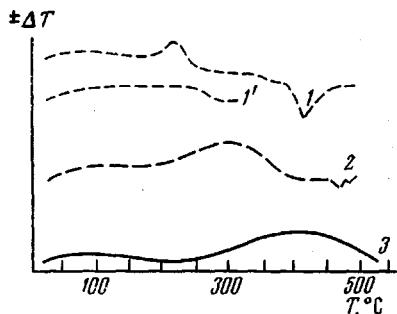


Рис. 2. Кривые ДТА ПДФБ на воздухе для ПК (1), ПК после нагревания до 270° (1'), П-150 (2) и П-400 (3)

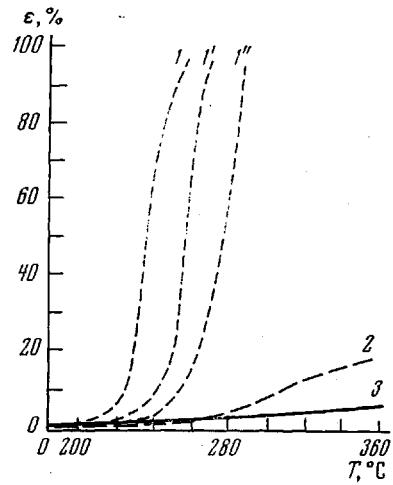


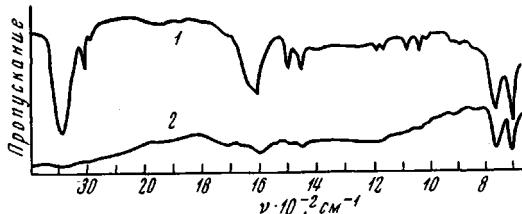
Рис. 3. Термомеханические кривые ПК (1), повторные определения ПК (1', 1''); П-150 и ПК после прогревания до 430° на воздухе (2) и П-400 (3)

струкции связаны, по-видимому, с различием в соотношении скоростей разложения и внутримолекулярной циклизации. В случае термической деструкции скорость разложения может превышать скорость внутримолекулярной циклизации, а при термоокислительной деструкции, в связи с активирующим влиянием кислорода на циклизацию [8], возможно, наблюдается обратная зависимость. Следует учесть, что кислород, входящий в молекулу при окислении, повышает вес нелетучего остатка. Факт нахождения экзотермического пика на кривой ДТА для ПК в области течения полимера неудивителен, так как диффузия кислорода вглубь расплавленного образца облегчена по сравнению с таковой для твердого полимера.

При повторном проведении ДТА полимера ПК, прерванном при 270°, т. е. тогда, когда образец сохраняет еще свою растворимость, экзотермический пик в области 208–225° больше не проявляется, что может быть связано как с завершением внутримолекулярной циклизации, так и прекращением окисления. Однако отсутствие течения у растворимых образцов П-150 и П-400 с разной степенью циклизации [1–3] и последовательный сдвиг температуры течения в сторону более высоких температур, связанный с увеличением количества лестничных фрагментов, при многократной повторной съемке термомеханической кривой для образцов ПК (рис. 3) свидетельствует не о полном завершении внутримолекулярной

циклизации, а о прекращении окисления. Только прогревание на воздухе до 430° переводит образец ПК в нетекучее состояние (рис. 3), но при этом он уже теряет растворимость вследствие межмолекулярной сшивки. О деструкции полимера ПК при этих температурах свидетельствует эндо-термический пик при 410° на кривой ДТА (рис. 3). Таким образом, экзотермический пик в области 200—370° на кривой ДТА для образца П-150 (рис. 2) обусловлен главным образом внутримолекулярной циклизацией.

Рис. 4. ИК-спектры нелетучего остатка после термоокислительной деструкции ПК (500°, 5 мин.) (1); П-150 (436°, 1 час.) (2). ИК-спектр ПК (350°, 1 час) аналогичен спектру 1



Поскольку потери веса на воздухе до 450° незначительны (рис. 1), а при ~400° нелетучие продукты деструкции теряют растворимость, то экзотермический пик в области 300—500° на кривой ДТА для образца П-400 (рис. 2) отражает, в основном, образование трехмерных структур.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые предположения о причинах своеобразного поведения ПДФБ в процессах термоокислительной деструкции.

Вначале кислород реагирует с наиболее реакционноспособными участками макромолекулы (атомы водорода у третичного или вторичного атома углерода в концевых изобутильных группах, местах обрыва реакции циклизации и присоединения нециклизованных участков к блокам конденсированных ароматических структур [2]). Если при относительно низких температурах продуктами окисления являются обычно гидроперекиси, то при температурах выше 350° их сколько-нибудь заметное накопление маловероятно. Поэтому вкладом гидроперекисей в реакции инициирования и разветвлением цепей при повышенных температурах можно пренебречь. Отмеченное выше замедление скорости окисления наблюдали и при окислении диеновых циклополимеров, в то время как окисление линейных аналогов носит автокатализический характер [9].

С другой стороны, известно [10, 11], что полимеры с системой сопряжения являются эффективными акцепторами свободных радикалов. По-видимому, реакции, протекающие при термоокислительной деструкции ПДФБ до 500°, не инициируют цепные процессы.

Учитывая высокую термическую и термоокислительную стабильность полимеров ПДФБ, представлялось интересным выяснить некоторые особенности их карбонизации и графитизации.

Высокотемпературная обработка ПДФБ сопровождается относительно небольшой потерей веса (табл. 1) и приводит к углероду с несовершенной графитоподобной структурой (табл. 2). Размеры кристаллитов L_a по внутримолекулярному отражению на плоских углеродных сетках (100) и L_c по межмолекулярной интерференции в пакете параллельных атомных сегментов (002) не превышают 100—150 Å и незначительно растут с повышением температуры обработки, что, вероятно, определяется режимом графитизации [12].

Для полимеров, обработанных при температуре выше 1000°, вместо единой области парамагнитного поглощения наблюдаются две области изменения интенсивности и ширины линии поглощения в зависимости от температуры обработки (рис. 5). Первая — область высокотемпературной карбонизации (температура обработки ниже 1750°); вторая — гомогенной кристаллизации (температура обработки выше 1950° [13]). В промежуточной области (1700—1950°), отвечающей предкристаллизационной стадии, сигнал ЭПР не обнаружен.

Наблюдаемые изменения парамагнитных свойств связаны со структурными преобразованиями углерода при термообработке вследствие протекания процессов деструкции (источник образования неспаренных электронов) и синтеза новой полимерной структуры (источник исчезновения неспаренных электронов). Соотношение скоростей процессов деструкции и синтеза определяет изменение парамагнитных характеристик продуктов термической обработки [13].

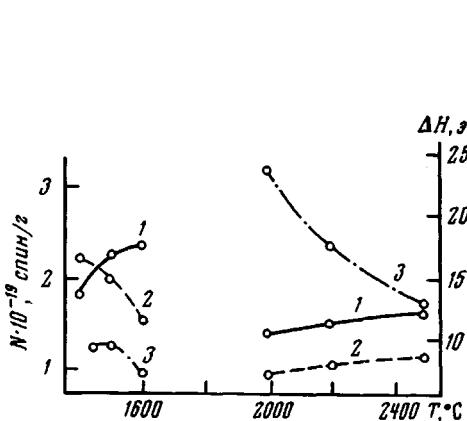


Рис. 5

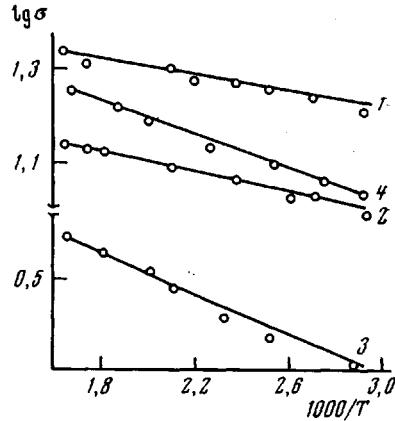


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость интенсивности и ширины линии сигнала ЭПР образцов ПДФБ в зависимости от температуры обработки:

1 — интенсивность сигналов, измеренная в вакууме; 2 — то же на воздухе; 3 — ширина линии в вакууме и на воздухе

Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности от температуры для П-1650 (1), П-1720 (2), П-2100 (3) и П-2800 (4)

Электропроводность σ полученных образцов, имеющая экспоненциальный характер зависимости от обратной температуры (рис. 6), увеличивается на 7–10 порядков, а энергия активации проводимости уменьшается примерно на порядок по сравнению с исходными.

О высокой термоокислительной стабильности продуктов высокотемпературной обработки ПДФБ свидетельствует тот факт, что они при термогравиметрическом анализе на воздухе при скорости подъема температуры 3 град/мин не теряют в весе вплоть до 700°.

Выводы

- Изучена термоокислительная деструкция, высокотемпературная карбонизация и графитизация полимеров дифенилбутадиена.
- Особенности термоокислительной деструкции полидифенилбутадиенов определяются спецификой их лестничной полисопряженной структуры. Протекающие при этом до температуры 500° реакции, по-видимому, не инициируют цепные процессы.
- Высокотемпературная карбонизация и графитизация полидифенилбутадиенов сопровождается сравнительно небольшой потерей веса и приводят к образованию продуктов с несовершенной графитоподобной структурой, обладающих высокой термоокислительной стабильностью и полупроводниковыми свойствами.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чaucер, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., А9, 2219, 1967.
2. М. Г. Чaucер, М. И. Черкашин, М. Я. Кушнерев, Т. И. Процук, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 916, 1968.
3. М. Г. Чaucер, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 1022, 1970.
4. Л. Н. Гальперин, Ж. физ. химии, 36, 2294, 1962.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. Л. Азаров, М. Бургер, Метод порошка в рентгенографии, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 287.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, N. G. Gaylord, J. Macromolec. Sci., A1, 1487, 1967.
9. J. Dvorak, B. Matyska, J. Vodehnal, J. Kössler, Collect. Czechosl. Chem. Com., 32, 1561, 1967.
10. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 129.
11. А. А. Берлин, С. И. Басс, В. В. Яркина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1352.
12. O. J. Guentert, J. Chem. Phys., 37, 884, 1962.
13. В. И. Касаточкина, Ю. Н. Недошивин, Ж. физ. химии, 39, 684, 1965.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF DIPHENYLBUTADIYNE POLYMERS DURING THERMAL OXIDATION

*M. G. Chaucer, O. G. Sel'skaya, T. N. Zhukova,
M. I. Cherkashin, A. A. Berlin*

Summary

The thermal-oxidative degradation, high-temperature carbonization and graphitization of diphenylbutadiyne polymers (PDPB) have been studied. The peculiarities of thermal-oxidative degradation of PDPB are defined by the specificity of their ladder polyconjugated structure. The reactions occurring during this process up to 500° do not seem to initiate chain processes. The high-temperature carbonization and graphitization of PDPB involve a relatively small weight loss and lead to products with imperfect graphite-like structure as well as high thermal-oxidative stability and semiconducting properties.
