

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

Nº 10

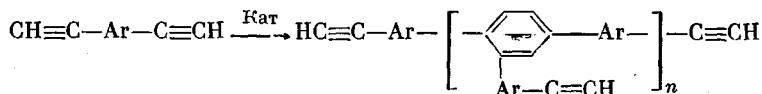
УДК 541.64:536.4

О НЕКОТОРЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ И СПИСТЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ

*В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов,
В. Е. Шимиков*

Изучена термическая деструкция полимеров типа полифениленов, полученных поликондимеризацией диэтилилбензола, методом ТГА, совмещенного с газовой хроматографией. Показано, что полифенилены из диэтилилбензола имеют очень небольшие потери в весе при нагревании до 900° (до 10–15%), и потери уменьшаются с понижением молекулярного веса олигомеров. Среди продуктов термической деструкции найдены бензол, толуол, метан, водород, этан, этилен и CO₂. По методу Кофстеда найдена кажущаяся энергия активации термической деструкции полифениленов. Высказано предположение о механизме отверждения и деструкции полимеров.

Ранее [1] методом полициклотримеризации диэтинилбензола в присутствии триалкилfosфитных комплексов кобальта в качестве катализатора были получены нерастворимые и растворимые полимеры типа полифенилена с различным молекулярным весом. В общем виде схема реакции полициклотримеризации диэтинильных соединений может быть представлена следующим образом:



Данная работа посвящена изучению некоторых термических характеристик полифениленов, полученных методом полициклогидермизации диэтилбензола, диэтилдифенилоксида и диэтилдифенилэтана в присутствии триалкилфосфитного комплекса кобальта в качестве катализатора.

О некоторых закономерностях деструкции полимеров такого типа и линейного поли-*n*-фенилена было сообщено в [2]. Изучению термических характеристик и физико-механических свойств линейного поли-*n*-фенилена, полученного окислительной дегидрополиконденсацией бензола, посвящена работа [3].

Из рис. 1 видно, что введение в полифенилен атомов кислорода или этиленовых групп между ароматическими фрагментами резко понижает термостойкость полимеров.

Разложение полифенилена из диэтилбензола начинается раньше, чем поли-*n*-фенилена, и область его интенсивного разложения смешена к более низким температурам. Следует отметить, что оба полимера не являются и нерастворимы в обычных органических растворителях. Однако

поли-*n*-фенилен при высоких давлениях прессования образует монолитные изделия [3] и растворяется в хлорсульфоновой кислоте; это свидетельствует о том, что полифенилен из бензола не является трехмерным продуктом. Нерастворимый полифенилен из диэтилилбензола, напротив, не образует монолитного изделия даже при очень высоких температурах и давлениях прессования и не растворяется в хлорсульфоновой кислоте, что указывает на его трехмерное строение.

Более низкие температуры начала разложения полифенилена из диэтилилбензола по сравнению с поли-*n*-фениленом можно объяснить, исходя из особенностей процесса трехмерной поликлопримеризации. Как известно, при трехмерной поликонденсации или полимеризации степень завершенности реакции к началу гелеообразования является невысокой и зависит от функциональности исходных мономеров. В нашем случае центром ветвления является бензольное кольцо, образовавшееся при цикло-

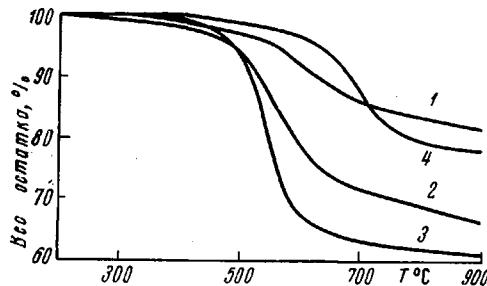


Рис. 1

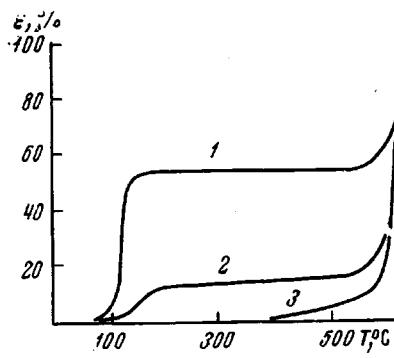


Рис. 2

Рис. 1. Динамический ТГА полифениленов в гелии:

1 — спиртный полифенилен из диэтилилбензола; 2 — то же из диэтилилдифенилоксида; 3 — то же из диэтилилдифенилэтана; 4 — поли-*n*-фенилен на основе бензола

Рис. 2. Термомеханические кривые растворимого полимера с $M = 1200$ (1) и 1540 (2) и спиртного полимера (3) из диэтилилбензола

тримеризации, и, исходя из теории Флори [4], степень завершенности реакции к началу структурообразования должна быть порядка 60%.

Действительно, проведенное при помощи ИК-спектроскопии определение содержания тройных связей у нерастворимого полифенилена из диэтилилбензола показало степень завершенности реакции 60%.

Вследствие этого при термическом воздействии на полифенилен из диэтилилбензола в нем прежде всего происходят процессы, обусловленные наличием тройных связей и приводящие к образованию структур с более низкой термостойкостью, чем ароматическое ядро. Существенную роль в понижении температуры разложения полифенилена из диэтилилбензола по сравнению с поли-*n*-фениленом могут играть также аморфная структура полимера и присутствие в нем трижды замещенных бензольных колец. В дальнейшем наличие большого количества тройных связей, способных к полимеризации, приводит к образованию сильно спиртного полимера. Следствием этого является меньшая скорость потери в весе в области интенсивного разложения и меньшие суммарные потери веса при нагревании до 900° у полифенилена из диэтилилбензола по сравнению с поли-*n*-фениленом.

Наряду с неплавкими и нерастворимыми полифениленами при поликлопримеризации диэтилилбензола могут быть получены полифенилены, растворимые в таких растворителях, как толуол, диоксан, и размягчающиеся при относительно низких температурах (рис. 2).

Деформация этих полифениленов при $100\text{--}150^\circ$ (рис. 2) связана с размягчением исходного полимера, а прекращение деформации обусловлено

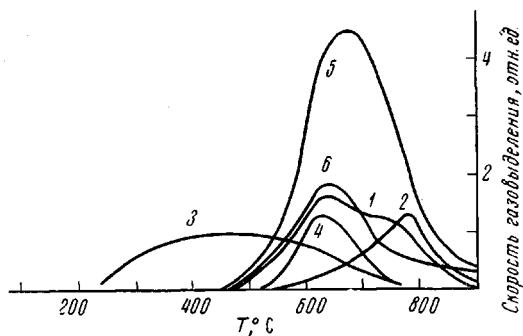


Рис. 3. Кинетика газовыделения при термической деструкции полифенилена из диэтилбензола:
1 — метан, 2 — водород, 3 — этилен + CO_2 , 4 — этан, 5 — бензол, 6 — толуол

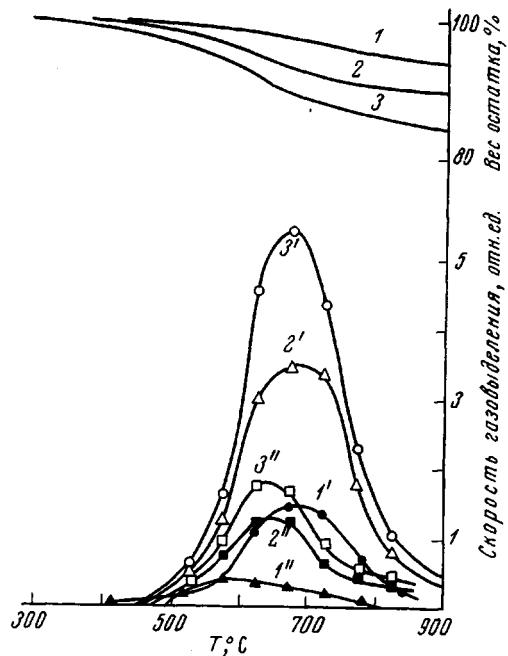
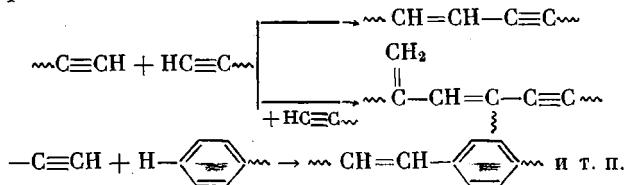


Рис. 4. Динамический ТГА (1—3) и выделение бензола ($1'$ — $3'$) и толуола ($1''$ — $3''$) для полидиэтилбензола (1), полифенилена из диэтилбензола с $M = 640$ (2) и 1200 (3)

отверждением полимера за счет взаимодействия концевых тройных связей, например по схемам



Увеличение молекулярного веса растворимых полимеров приводит к увеличению температуры размягчения и уменьшению глубины деформации, вызванному увеличением скорости отверждения [1]. У растворимых полифениленов с молекулярным весом 2500 при проведении термомеханического анализа заметной деформации при 100–200° не наблюдается,

что обусловлено отверждением полимера при температурах более низких, чем температура размягчения. Термомеханическая кривая для этого полимера практически совпадает с аналогичными кривыми для нерастворимых полифениленов, сплитых в процессе синтеза или отверждения. Деформация полифениленов при $\sim 600^\circ$ обусловлена их разложением в присутствии воздуха [1].

Анализ газообразных продуктов термической деструкции полифениленов из диэтинилбензола в процессе ТГА (рис. 3) показал, что спектр этих продуктов значительно шире, чем в случае поли-*n*-фенилена [3]. Кроме бензола, метана и водорода обнаружены также этан, этилен, толуол и незначительные количества алифатических и алкилароматических продуктов *. Выделение бензола связано с разрушением связей между ароматическими ядрами, а метана и водорода (в интервале $700\text{--}850^\circ$) — с разрушением ароматических систем и карбонизацией полимера.

Появление в продуктах деструкции этана, этилена, толуола и значительно более раннее появление метана можно объяснить, исходя из превращений тройных связей.

При нагревании полифенилена из диэтинилбензола растет величина сигнала ЭПР. Однако максимальное значение его наблюдается для остатка, нагретого до 600° , а не до 700° , как это было отмечено для поли-*n*-фенилена из бензола [3]. Таким образом, переход от линейной полифениленовой структуры к разветвленной и сплитой, содержащей тройные связи и полиеновые фрагменты, вызывает понижение температуры разложения, определяемой по потере в весе, по газовыделению или по изменению сигнала ЭПР.

Как видно из рис. 4, с уменьшением молекулярного веса растворимых полифениленов скорость разложения и потери в весе полимеров уменьшаются. Это указывает на высокую склонность рассматриваемых полимеров к сшиванию и образованию конденсированных продуктов.

Максимальная скорость выделения бензола и толуола (с учетом времени запаздывания показаний хроматографа по сравнению с термовесами) у всех полимеров совпадает с наиболее интенсивной потерей в весе по ТГА (рис. 4, 5). Тот факт, что выделение бензола и толуола у полидиэтинилбензола и полифениленов наблюдается в одной температурной области ($500\text{--}700^\circ$), свидетельствует о том, что именно в этом интервале температур наблюдается деструкция основной цепи полифениленов.

Следует отметить, что в рассматриваемых нами полимерах выделение бензола и потери в весе вообще значительно меньше, чем у полифенилаптилена [5], так как в таких полимерах нет монозамещенных бензольных колец.

* При деструкции полифенилена из диэтинилбензола выделяется также CO_2 , однако на колонке, заполненной силикагелем, CO_2 и этилен не разделяются, поэтому на рис. 3 показано суммарное выделение этих газов. По-видимому, CO_2 выделяется при разрушении продуктов окисления тройных связей.

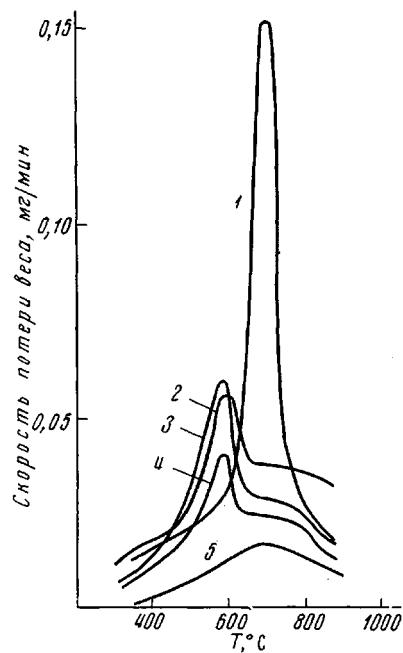


Рис. 5. Дифференциальные кривые потери в весе поли-*n*-фенилена (1); полифениленов из диэтинилбензола: сплитого (2) и растворимых с $M = 1200$ (3) и 640 (4) и полидиэтинилбензола (5)

Нами была предпринята попытка рассчитать энергию активации термической деструкции из данных ТГА изученных полимеров по методу Кофстеда [6, 7]. Для расчета кинетических параметров было использовано следующее уравнение:

$$n \lg W - \lg (-dW/dt) = \frac{E}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} - \{\lg A - (1-n) \lg W_0\},$$

где W — вес образца, мг, dW/dt — скорость потери веса, мг/мин. Применение этого уравнения позволяет определять энергию активации деструкции E и предэкспоненту A , задаваясь значениями порядка реакции n между 0 и 2 и выше.

В нашем случае потери в весе при деструкции очень малы, слагаемое $n \lg W$ невелико и изменяется очень мало в ходе деструкции. Поэтому влияние величины n на положение точек на графике и выпрямление кривой Аррениуса невелико, и подобрать n не представляется возможным. Кроме того скорость деструкции очень мала и изменяется, особенно на первой стадии, очень медленно, поэтому графически определить dW/dt достаточно сложно. В связи с этим мы ограничились лишь оценкой энергии активации деструкции.

Для полифениленов из диэтилбензола и полидиэтилбензола до 2—3%-ной потери в весе $E=8$ — 9 ккал/моль. В области интенсивного разложения полифениленов из диэтилбензола E повышается до 12—13 ккал/моль, тогда как для полидиэтилбензола остается на прежнем уровне.

Расчет энергии активации деструкции поли-*n*-фенилена показал, что на начальной стадии деструкции (~4%) она равна 4 ккал/моль, а в области интенсивного разложения E резко увеличивается и достигает 26—27 ккал/моль.

Столь малые величины E , очевидно, связаны с тем, что параллельно с деструкцией весьма интенсивно протекает спшивание полимера, в значительной мере понижающее скорость потери в весе. Кроме того, из-за плотной сетки в полимерах лишь незначительная доля актов разрыва связей приводит к потере в весе, так как радикалы могут рекомбинировать или оставаться в свободном состоянии, о чем свидетельствует и увеличение сигнала ЭПР при нагревании образца до 600°. Поскольку разделить процессы деструкции и структурирования очень трудно, кажущаяся энергия активации деструкции носит формальный характер и не может служить мерой термостойкости полимеров такого типа.

Экспериментальная часть

Термическую деструкцию изучали методами ТГА на электронных термовесах типа В-60 фирмы ДАМ (Франция) в атмосфере гелия при скорости нагревания 5 град/мин; навеска 20 мг. Хроматографический анализ продуктов деструкции проводили в ходе проведения ТГА на хроматографе «Хромодам» на трех колонках: цеолите СА, силикагеле и 5% силикона Е-301 на целике 545. Термомеханический анализ проводили на приборе [8], скорость нагревания 2 град/мин, удельное давление 0,8 кГ/см².

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А15, 27, 1973.
2. В. Г. Данилов, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969, стр. 67.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 744.
4. Р. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
5. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2453.
6. R. Kofstad, Nature, 179, 1362, 1957.
7. T. Asahara, M. Seno, M. Fukui, Когё кагаку дзасси, 72, 1389, 1969.
8. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.