

И. Н. МАРКЕВИЧ, С. И. БЕЙЛИН, М. П. ТЕТЕРИНА,  
Г. П. КАРПАЧЕВА, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

### ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИСОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА

Ранее была показана возможность глубокого дегидрирования различных полимеров хинонами с образованием продуктов, содержащих систему сопряженных двойных связей (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В случае полиаценафтилена (ПА) в растворе хлорбензола реакция дегидрирования хлоранилом протекает при температуре 160—180° С, причем за 120 час. выход тетрахлоргидрохинона достигает 80% от теории.

В настоящей работе изучен процесс дегидрирования ПА под влиянием продуктов его термического распада.

#### Экспериментальная часть

Исходный аценафтилен очищали 2-кратной возгонкой в вакууме. Полученный желтый продукт имел т. пл. 91,5° (по лит. данным (<sup>3</sup>): т. пл. 92°). ПА получали термической полимеризацией аценафтилена в блоке в запаянной ампуле в среде аргона при 110 и 150°. Молекулярный вес по данным вискозиметрии изменялся при этом соответственно от 470 000 до 70 000. Термическую деструкцию изучали в изотермическом режиме на установке, описанной ранее (<sup>4</sup>). Для исследования продуктов распада ПА, процесс деструкции проводили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона или в вакууме с конденсацией продуктов распада на холодных частях прибора.

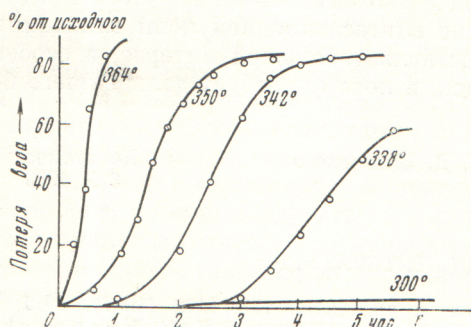


Рис. 1

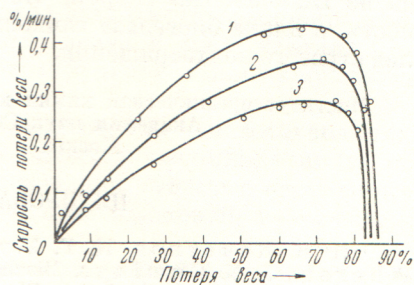


Рис. 2

Рис. 1. Термическая деструкция ПА в вакууме. Мол. вес 330 000

Рис. 2. Зависимость скорости потери в весе от глубины деструкции и молекулярного веса ПА при 340° в вакууме. 1 — мол. вес  $7 \cdot 10^4$ , 2 —  $3,3 \cdot 10^5$ , 3 —  $4,7 \cdot 10^5$

И.-к. спектры снимали в таблетках с КВг на приборе UR-10, у.-ф. спектры — в растворе хлороформа на спектрометре «Хитачи». Спектры э. п. р. исследуемых образцов снимали на радиоспектрометре РЭ13-01 при комнатной температуре. В качестве стандарта использовали дифенилпикрилгидразил.

При изучении кинетики термического распада ПА по потере в весе в условиях непрерывного удаления летучих продуктов реакции (в вакууме) было установлено, что кривые деструкции характеризуются индукционным периодом, продолжительность которого падает с увеличением температуры (рис. 1).

Автокаталитический характер процесса иллюстрируется возрастанием скорости с глубиной процесса (рис. 2). Увеличение скорости с понижением молекулярного веса исходного полимера находится в соответствии с закономерностями, известными для полимеров, в которых инициирование деструкции начинается с конца цепи. Скорость достигает максимума при  $\sim 70\%$  распада, а затем падает практически до 0. Суммарная энергия активации термического распада ПА меняется с глубиной процесса и составляет при 30—40% деструкции около 43 ккал/моль.

Летучие продукты реакции состоят в основном из аценафтена и аценафтилена и не содержат водород. Образование аценафтена свидетельствует о протекании реакции дегидрирования ПА, что подтверждается возникновением двойных связей в полимерной цепи.

Молекулярный вес в процессе распада сильно падает. На рис. 3 приводятся данные, иллюстрирующие кинетику изменения молекулярного веса и ненасыщенности полимера с глубиной процесса.

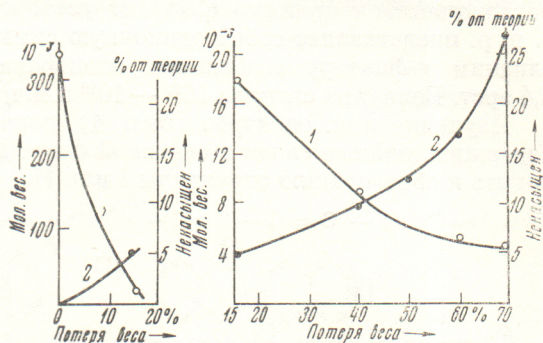


Рис. 3. Изменение молекулярного веса (1) и ненасыщенного полимера (2) с глубиной деструкции при 344° в вакууме

Таблица 1

Термический распад ПА

№ опыта	Т-ра, °С	Время, час.	Степень дегидрирования, %	Количество выделенного аценафтена*, % от исходного полимера
1	340	6	37	33
2	340	4	34	37
3	336	4,5	35	34

\* Характеристика образовавшегося продукта — аценафтена: т. пл. 94,5°, лит. данные: т. пл. 95° (\*). Найдено %: С 93,6; Н 6,4. Вычислено %: С 93,5; Н 6,5. И.-к. спектры для аценафтена и полученного продукта полностью совпадают.

При изучении процесса термического распада ПА в замкнутой системе (без удаления летучих продуктов) было установлено, что в конце реакции наряду с дегидрированным полимером образуется исключительно аценафтен, т. е. образующийся при термическом распаде аценафтилен, дегидрируя полимер, количественно переходит в аценафтен. Экспериментально было установлено, что дегидрирование ПА можно осуществить при 300° (ниже температуры начала его термического распада), используя в качестве дегидрирующего агента аценафтилен, подаваемый в систему извне.

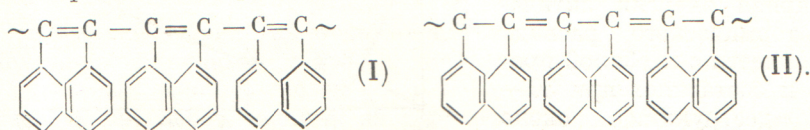
При проведении процесса термораспада в замкнутой системе выход дегидрированного ПА (ДПА) повышается и он содержит больше двойных связей сравнительно с полимером, полученным в условиях непрерывного удаления летучих продуктов деструкции.

Экспериментальные данные по термическому распаду ПА в замкнутой системе приведены в табл. 1.

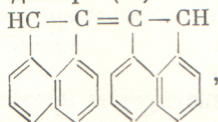
Несколько меньшее содержание двойных связей (по сравнению с расчетным на выделившийся аценафтен) связано, по-видимому, с протеканием реакции циклизации, характерной для соединений, содержащих аценафтиленовую группировку (3, 5).

Исследование нераспавшегося полимера показало, что он представляет собой порошок черного цвета, полностью или частично растворимый в органических растворителях (молекулярный вес  $\sim 7000$ , криоскопия в бензоле). Неразложившийся полимер обладает устойчивым парамагнетизмом. Спектр э. п. р. представляет собой одиночную симметричную линию с  $g$ -фактором, близким  $g$ -фактору свободного электрона. Ширина линии  $\Delta H = 4 - 5,4$  эрст. Величина сигнала  $10^{17} - 10^{19}$  п.м.ч/г\*.

Изучение и.-к. спектров (рис. 4) показало, что оставшийся полимер содержит двойные связи в основной цепи. Дегидрирование ПА может приводить к образованию структуры I или II.



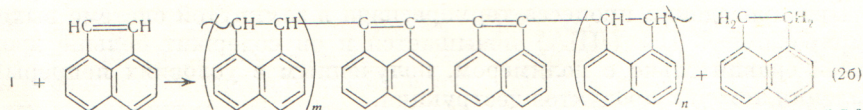
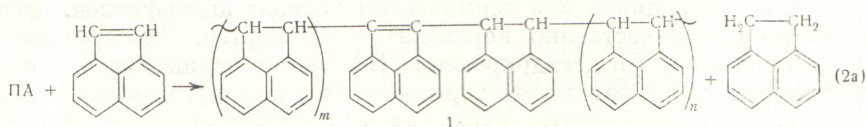
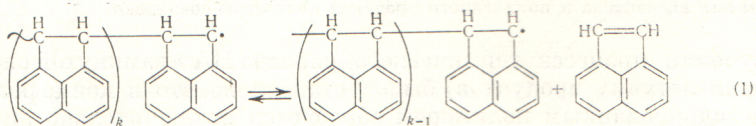
Были сняты и.-к. спектры для ДПА (A), исходного ПА (Г), мономерного аценафтилена (B) и его димера (Б)



полученного по методу (6). Анализ и.-к. спектров позволяет сделать вывод, что ДПА содержит структуры типа I. На это указывает появление в спектре ДПА полосы  $1435 \text{ см}^{-1}$ , присутствующей в спектре мономерного аценафтилена и ответственной за колебания  $\text{C}=\text{C}$ -связи внутри кольца. С ростом степени дегидрирования интенсивность максимума  $1435 \text{ см}^{-1}$ , растет. В спектре димера аценафтилена отчетливо проявляется полоса  $1490 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует колебания  $\text{C}=\text{C}$ -связи между звеньями и которая полностью отсутствует в спектре ДПА. Полоса  $820 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям нафталинового кольца. Эта полоса остается неизменной во всех 4 спектрах. По соотношению интенсивностей полос  $1435 \text{ см}^{-1}$  и  $820 \text{ см}^{-1}$  рассчитывали степень дегидрирования ДПА (процент двойных связей от теоретически возможного).

Согласно данным у.-ф. спектров, снятых в растворе хлороформа, длина блоков сопряжения для растворимой фракции составляет в основном 5—7 звеньев.

Совокупность приведенных экспериментальных данных позволяет представить схему развития процесса следующими реакциями:



Реакция (1) отражает равновесие процесса полимеризации — деполимеризации, зависящее от температуры, реакция (2) — дегидрирование полимерной цепи образовавшимся в первой стадии аценафтиленом.

\* Парамагнитные частицы (п.м.ч.).

Автокаталитический характер кривых (рис. 1 и 2) связан с протеканием реакции дегидрирования. В результате этой реакции инициирование распада начинается не только с конца цепи, но и по С — С-связям, расположенным по соседству с дегидрированным звеном. Преимущественно блочное протекание реакции дегидрирования находится, по-видимому, в связи с большей энергетической выгодностью отрыва водорода от аценафтиленовых звеньев, расположенных рядом с ненасыщенным звеном.

Прекращение распада полимера при разложении его в изотермическом режиме указывает на то, что образовавшийся ДПА является термостабильным при данной температуре.

При исследовании кинетики распада ПА в растворе хлорбензола было установлено, что процесс деструкции интенсивно начинается уже при 180° без индукционного периода.

Как видно из рис. 1, распад ПА в массе начинается только в области температуры стеклования (335—345°, по нашим и литературным данным<sup>(3)</sup>), когда молекулы полимера приобретают достаточную подвижность.

Этот пример является хорошей иллюстрацией, определяющей

роли диффузионных факторов в кинетике распада твердого тела. Повышение температуры распада с 180 до 330° в данном случае достигается только за счет затрудненности развития цепного распада в застеклованном состоянии («эффект клетки»). Роль этого фактора в термостабильности полимеров была отмечена ранее (7).

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
24 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 10, 2355. <sup>2</sup> Н. Н. Стефановская, И. Н. Маркевич и др., ДАН, 176, № 4, 116 (1967). <sup>3</sup> М. М. Дашевский, Аценафтен, 1966. <sup>4</sup> И. Н. Маркевич, С. И. Бейлиц, Б. А. Долгопоск, ДАН, 183, № 6, 3143 (1968). <sup>5</sup> И. Шопов, Высокомолек. соед., Б 9, № 7, 546 (1967). <sup>6</sup> J. Dolinski, K. Dziejowski, Ber., 48, 1917 (1915). <sup>7</sup> Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский и др., ДАН, 120, № 4, 783 (1958).

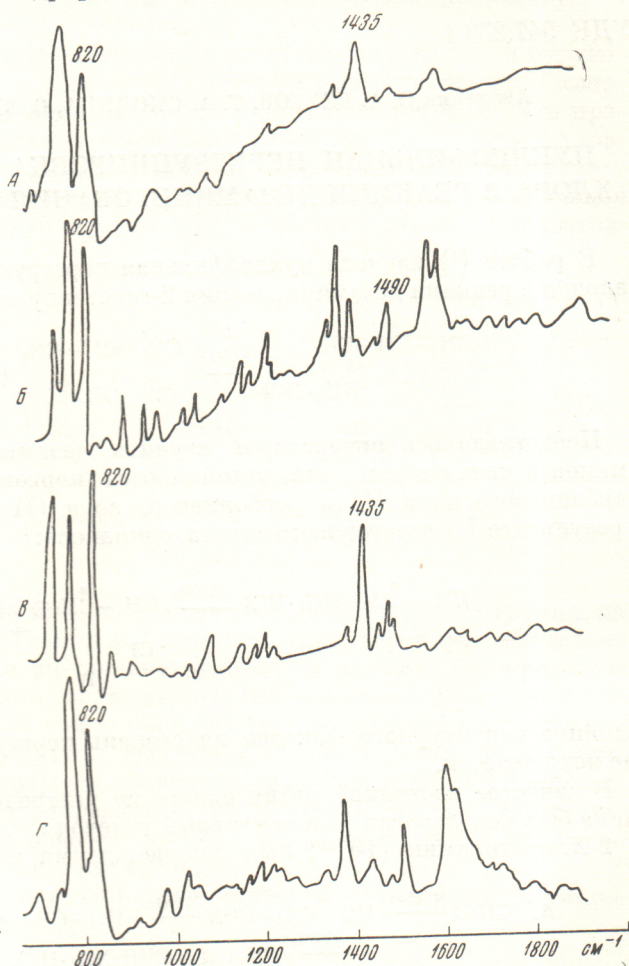


Рис. 4. И.-к. спектры. А — ДПА, содержащий 38% двойных связей; Б — димер аценафтилена; В — аценафтилен; Г — полиаценафтилен