

УДК 678.01:53:678.3

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ  
ПОЛИ-2,2'-ОКТАМЕТИЛЕН-5,5'-ДИБЕНЗИМИДАЗОЛА  
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

***Б. М. Гинзбург, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин,  
А. В. Сидорович, Ш. Туйчев, С. Я. Френкель***

В предыдущей работе [1] было рентгенографически показано, что кристаллические волокна и пленки из поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензимидазола (ПОМБИ), полученные из раствора полимера в муравьиной кислоте, аморфизуются в результате отжига при температурах значительно более низких, чем температура размягчения [2]. Было высказано также предположение о непосредственном участии муравьиной кислоты в образовании кристаллитов ПОМБИ.

В этой работе более подробно рассмотрены как новые, так и полученные ранее [1] результаты исследований, проведенных методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами, а также представлены новые данные, полученные при помощи дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии.

**Материалы и методики**

Использованы те же материалы, что и в работе [1]. Термограммы записывали при скорости нагревания 2,5 град/мин методом ДТА. При такой же скорости нагревания определяли потери веса. Подробное описание применявшейся методики ДТА приведено в работе [3].

Методика рентгеновских исследований описана в работе [1]. Для получения рентгенограмм применяли фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

ИК-спектры записывали на установке UR-10.

**Результаты рентгеновских исследований**

Съемка рентгенограмм под большими углами волокон ПОМБИ, подвергнутых термообработке при температурах от 100 до 200°, показала, что наиболее резкие структурные изменения (аморфизация) происходят в интервале 125—135°. (Все основные типы рентгенограмм приведены в работе [1].) Для волокон одной серии этот интервал более узок (3—5°), но, по-видимому, в зависимости от условий получения волокон, может сдвигаться в ту или иную сторону.

При 125—135° и выше практически исчезает трехмерный порядок и остаются только рефлексы, близкие к меридиану, на текстуррентгенограммах волокон и соответствующие им кольца на дебаеграммах пленок. Сохранение меридианальных рефлексов объясняется одномерной дифракцией на достаточно протяженных вытянутых участках макромолекул. После прогрева при 200° остаются резкие меридианальные рефлексы под углом  $2\theta = 9^\circ$ , относящиеся, по-видимому, к рефлексам второй слоевой линии [1]. Длительной экспозицией выявлен меридианальный рефлекс и третьей слоевой линии.

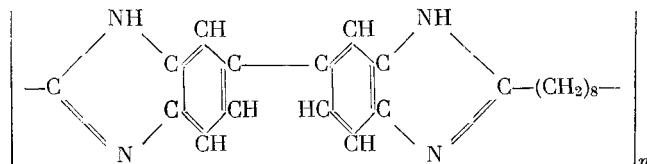
Попытаемся проанализировать полученные результаты с точки зрения паракристаллической теории Хоземана [4]. Поскольку после отжига остаются только меридианальные рефлексы, то в отожженной структуре в сильнейшей степени развиты нарушения сетки, характеризующие нарушения межмолекулярного порядка; эти нарушения, согласно критерию Хоземана [5], составляют не менее 25 %. Естественно, что ни о какой трехмерной упорядоченности говорить нельзя.

Из рентгенограмм исходного волокна (см. работу [1]) следует, что на четвертой слоевой линии распределение интенсивности рассеяния становится почти непрерывным, тогда как пятая слоевая линия практически уже вообще не видна.

Анализ этих данных приводит к заключению, что чисто сдвиговые нарушения в кристаллитах ПОМБИ, а также нарушения периодичности вдоль кристаллографической оси *C*, связанные с нарушениями периодичности самой молекулы и ее изгибами, составляют приблизительно 6 %. Но это значение завышено и может рассматриваться как предельное, поскольку нарушения различных типов взаимосвязаны. Кроме того, нарушения первого рода также приводят к размазыванию дифракционной картины [4]. Поскольку после отжига при 200° удается выявить третью слоевую линию, то нарушения периодичности вдоль оси *C* теперь составляют около 8 %. Однако, принимая во внимание появление и влияние других искажений, возникающих в результате отжига, можно сделать вывод, что вытянутость молекул ПОМБИ осталась практически прежней. Сохранению вытянутости, очевидно, способствует достаточная жесткость молекул и сильное межмолекулярное взаимодействие, фиксирующее исходные конформации макромолекул.

Кристаллические пленки после отжига дают на рентгенограммах кольца, соответствующие текстуррентгенограммам волокон [1]. Трудно предположить, чтобы отдельные молекулы, имея равновероятное распределение по ориентациям, оставались бы не изогнутыми. Сильная изогнутость привела бы к отсутствию каких-либо рефлексов, характеризующих одномерную дифракцию, а на рентгенограммах оставалось бы только аморфное гало. Такая картина, действительно, наблюдается на рентгенограммах исходного полимера, исследовавшегося непосредственно после поликонденсации [1]. Значит, в пленках, на месте кристаллов, хаотически повернутых вокруг оси, перпендикулярной к плоскости пленки, после отжига остаются агрегаты молекул или их участков с более или менее единой ориентацией молекулярных осей. Уже такие агрегаты, а не отдельные молекулы, распределены равновероятно по всем направлениям вокруг указанной оси и дают кольца на рентгенограммах пленок.

Обсудим возможные конформации макромолекул с предельно вытянутыми повторяющимися звеньями. Структурная формула ПОМБИ выглядит так:



Поскольку повторяющееся звено полимера состоит из жестких бензимидазольных циклов и октаметиленовых сочленений, которые в кристаллах «чистого» полиметилена обладали бы конформацией *транс*-зигзага, то можно предположить, что повторяющееся звено ПОМБИ в блоке тоже обладает не свернутой, а более или менее вытянутой конформацией. Если условно изобразить массивную и жесткую бензимидазольную часть длинной чертой, а связи между метиленовыми группировками короткими черточками, то наиболее естественными представляются конформации вытянутых макромолекул, изображенные на рис. 1. Размеры различных группи-

*К статье Куксенко и др.*

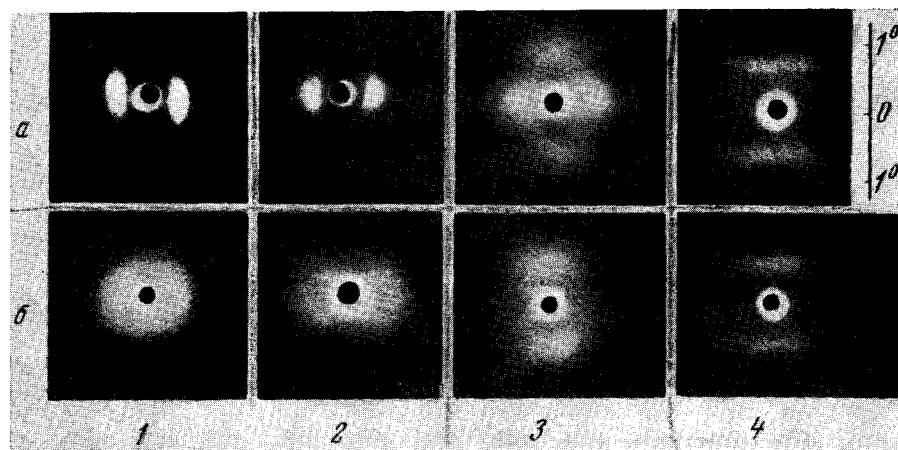


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы различных стадий переориентации:  
а и б — положения образца (рис. 2); 1—4 — номера рентгенограмм (указывают приблизительно место образца, откуда получалась рентгенограмма (рис. 4)). Угловой масштаб, показанный на рентгенограмме 4,а, одинаков для всех. Ось переориентации вертикальна

*К статье Б. М. Гинзбург и др.,  
к стр. 2387*

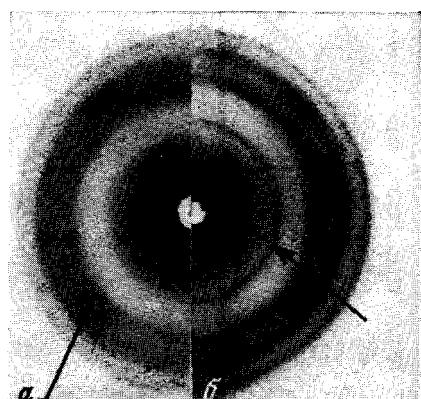


Рис. 2. Рентгенограммы ПОМБИ,  
 $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр

Расстояние образец — пленка — 48,5 мм;  
а — кусок полимера, набухший в уксусной кислоте; б — свежеотлитая пленка из раствора в муравьиной кислоте.  
Стрелками указаны рефлексы, специфические для данного растворителя

ровок, повторяющегося звена в целом, а также и его проекции на направление оси молекулы оценены по длинам межатомных связей и углам между ними [6].

Прецизионные измерения расстояний между слоевыми линиями мы не проводили, однако с точностью до  $0,3\text{--}0,4\text{\AA}$  период, вычисленный по этим расстояниям, равен  $21\text{\AA}$  [1]. Отсюда следует, что наиболее вероятны конформации, близкие к конформации III на рис. 1, причем метиленовые группы могут образовать, по-видимому, как транс- так и гаши-конфигурации.

В результате проведенных исследований можно предположительно высказать причины, по которым кристаллизуемость ПОМБИ не была замечена в других работах [7—9]. В работе

[7], например, исследовались пленки, полученные из раствора ПОМБИ в муравьиной кислоте. Для получения более стабильных результатов механических испытаний авторы прогревали пленки при  $200^\circ$ . Но при этом, как показали наши исследования, происходит аморфизация, и единственное слабое кольцо на рентгенограммах заметить довольно трудно.

Безуспешны, разумеется, и попытки обнаружить кристалличность в исходном полимере, непосредственно после поликонденсации, что, по-видимому, имело место в работах [8, 9]. Впрочем, даже если снимать рентгенограмму кристаллических волокон в экваториальном направлении при помощи ионизационной регистрации рассеяния, то это тоже может привести к ложным выводам, ибо на экваторе наблюдается один весьма размытый рефлекс [1]. В получении кристаллических пленок и волокон большую роль, очевидно, играют кинетические факторы. При быстрой сушке или быстром удалении растворителя могут получаться объекты с аморфной структурой.

Вообще, образцы ПОМБИ довольно плохо рассеивают рентгеновские лучи; экспозиции волокон ПОМБИ в 3 раза, например, превышают необходимые экспозиции волокон ПВС (при оптимальной толщине объектов). Вердикто, это связано с однородностью структуры полимера и его малой степенью кристалличности.

Мы попытались также закристаллизовать ПОМБИ в другом растворителе. Полимер не растворялся, но набухал в ледяной уксусной кислоте. Этого оказалось достаточно, чтобы прошла кристаллизация. Рентгенограмма образца заметно отличается от рентгенограммы пленки, полученной из раствора полимера в муравьиной кислоте (рис. 2, а и б, см. вклейку к стр. 2352). Отличие проявляется в количестве дебаевских колец и в их положении; рефлексы, наиболее характерные для данного растворителя, отмечены на рентгенограммах стрелками. Очевидно, при замене растворителя меняются параметры элементарной ячейки. Таким образом, результаты этих опытов также подтверждают правильность высказанного предположения об участии растворителя в образовании кристаллической фазы исследуемого полимера.

### Исследования методами ДТА и ТГА

Термограмма исходного полимера (рис. 3), как и следовало ожидать, не обнаруживает каких-либо пиков. На термограммах кристаллических волокон появляются два эндотермических пика (рис. 4, а и б). Первый из них находится в том же температурном интервале ( $120\text{--}140^\circ$ ), в котором происходит аморфизация, наблюдавшаяся рентгенографически. Размазанность пика, а также вариация положения его максимума могут объ-

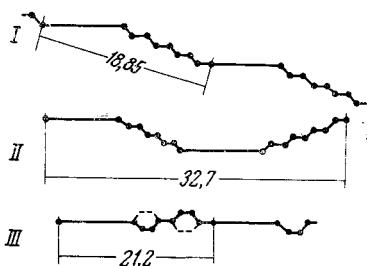


Рис. 1. Схемы возможных конформаций молекул ПОМБИ в кристаллитах (размеры даны в ангстремах)

ясняться условиями приготовления образца, довольно быстрым нагреванием и затратами тепла на испарение растворителя, присутствующего в аморфной фазе. Второй пик — около  $190-200^\circ$ , по-видимому, связан с химическими изменениями полимера, которые, как показано при помощи ИК-спектров поглощения, имеют место при этих температурах.

Оба пика свидетельствуют о необратимых процессах, так как при охлаждении не появляется соответствующих экзотермических всплесков на термограммах. Эти результаты вполне согласуются с представлениями, высказанными в работе [1], о том, что муравьиная кислота входит в кристаллическую решетку, а при отжиге происходит ее удаление.

Как уже указывалось, вариацией условий приготовления можно получить и аморфные пленки из растворов ПОМБИ в муравьиной кислоте [1]. Термограмма такой пленки показана на рис. 4, в. Максимум первого пика находится около  $100^\circ$ , т. е. в пределах ошибки опыта, около температуры кипения муравьиной кислоты ( $103^\circ$ ).

На рис. 5 приведена кривая потерь веса в зависимости от температуры для образца, у которого пик на термограмме наблюдался при  $140^\circ$  (рис. 4, а). Излом на этой кривой также наблюдается при  $140^\circ$ , что естественно можно объяснить удалением связанный кислоты при разрушении, например, кристаллосольватов. Потери веса до излома, по всей вероятности, связаны с уходом растворителя, присутствующего в аморфной фазе.

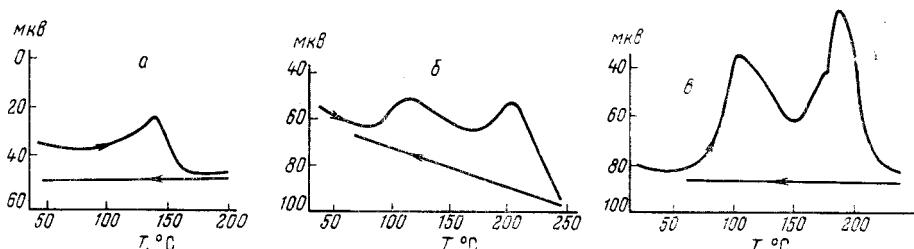
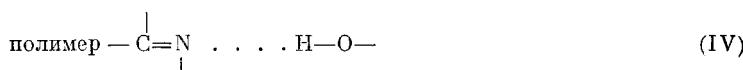


Рис. 3. Термограмма исходного полимера, не подвергавшегося никаким обработкам, полученная методом ДТА

а, б — кристаллические волокна; в — аморфная пленка

На рис. 5 приведена кривая потерь веса в зависимости от температуры для образца, у которого пик на термограмме наблюдался при  $140^\circ$  (рис. 4, а). Излом на этой кривой также наблюдается при  $140^\circ$ , что естественно можно объяснить удалением связанный кислоты при разрушении, например, кристаллосольватов. Потери веса до излома, по всей вероятности, связаны с уходом растворителя, присутствующего в аморфной фазе.

**Исследования методом ИК-спектроскопии.** Исходя из химического строения макромолекул ПОМБИ, можно полагать, что в присутствии муравьиной кислоты имеет место образование водородной связи полимер — кислота по следующим схемам:



Если взаимодействие достаточно сильное, то это может привести к полному переходу протона кислоты к атому азота полимера — протонизации.

При этом могут образоваться группы  $=\text{NH}^+$ ,  $-\text{N} \begin{matrix} | \\ \text{H}^+ \end{matrix}$  на полимере и карбоксилатный ион  $\text{HCOO}^-$ .

Как известно, водородная связь, как и протонизация проявляются в ИК-спектрах поглощения. Поэтому мы исследовали ИК-спектры поглощения кристаллических пленок, полученных из раствора ПОМБИ в муравьиной кислоте и подвергнутых отжигу при температурах от 100 до  $200^\circ$ . Спектры записывали при комнатной температуре.

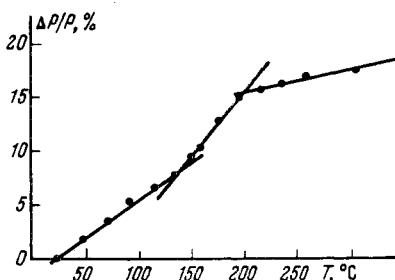


Рис. 5. Кривая потери веса при нагревании кристаллического волокна, термограмма которого изображена на рис. 4, а

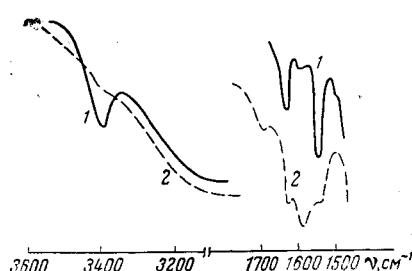


Рис. 6. ИК-спектры ПОМБИ:

1 — исходный полимер или пленка, прогретая при  $200^\circ$ ; 2 — свежеотлитая пленка из раствора в муравьиной кислоте

На рис. 6 (кривая 1) приведен спектр аморфной пленки, в которой растворитель удален прогревом в течение 2 час. при  $200^\circ$ . Спектр такой пленки совпадает со спектром образца исходного полимера, не подвергавшегося никаким обработкам. (В последнем случае образец снимался в виде таблетки с KBr.)

Полоса у  $3400 \text{ cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям групп  $\text{NH}$ , не возмущенных водородной связью, полоса у  $1630 \text{ cm}^{-1}$  — к связи  $\text{C}=\text{N}$ , слабая полоса при  $1695 \text{ cm}^{-1}$  — к бензольному кольцу,  $1540 \text{ cm}^{-1}$  — к деформационному колебанию  $\text{NH} - \delta(\text{NH})$ .

На кривой 2 рис. 6 представлен спектр пленки, приготовленной из раствора в муравьиной кислоте и высушенной при комнатной температуре в вакууме. Спектр такой пленки отличается от спектра ПОМБИ, из которого удалена кислота. Присутствие кислоты в спектре характеризуется полосой  $1710 \text{ cm}^{-1}$  (колебания группы  $\text{C}=\text{O}$ ). Эта полоса наблюдается в чистой кислоте, а на спектре 2 характеризует кислоту, не связанную с ПОМБИ.

Существенное различие в спектрах (кривые 1 и 2) наблюдается в области  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , где чистая кислота не поглощает. На кривой 2 видна интенсивная полоса у  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , поглощение же у  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , характерное для групп  $\text{NH}$ , не включенных в водородную связь, отсутствует. Эти изменения в спектре могут быть истолкованы, как образование водородной связи групп  $\text{NH}$  ПОМБИ с кислотой плюс протонизация или как только протонизация. Действительно, исчезновение поглощения в области  $3400 \text{ cm}^{-1}$  и увеличение поглощения у  $1600$ — $3200 \text{ cm}^{-1}$  указывает на образование водородной связи. Однако поглощение у  $1600 \text{ cm}^{-1}$  обычно связывается с существованием карбоксилатного иона  $\text{HCOO}^-$ .

На рис. 7 приведены изменения оптических плотностей (пропорциональных интенсивностям) полос при  $1600$  и  $3400 \text{ cm}^{-1}$  в зависимости от температуры прогревания образца. При каждой температуре образец выдерживался 30 мин. (с точностью  $\pm 2^\circ$ ), а затем охлаждался до комнатной температуры. Из рис. 7 видно, что оптическая плотность поглощения у полосы  $1600 \text{ cm}^{-1}$  линейно уменьшается до  $\sim 120^\circ$  и затем резко уменьшается вплоть до  $\sim 170^\circ$ . Следует подчеркнуть, что нагревание образца до  $120^\circ$  сопровождается уменьшением оптической плотности полосы при

$1600 \text{ см}^{-1}$  до определенного предела; дальнейшее нагревание при  $120^\circ$  не приводит к заметному изменению оптической плотности. Только повышение температуры вызывает дальнейшее резкое уменьшение оптической плотности полосы при  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Все это показывает, что до  $\sim 120^\circ$  связанная кислота прочно удерживается полимером, а удаление ее происходит в интервале температур  $125-170^\circ$ .

Аналогичные, но менее заметные изменения наблюдаются и на полосе поглощения у  $3400 \text{ см}^{-1}$ . Как следует из рис. 7, полоса, соответствующая валентным колебаниям свободных групп NH, проявляется при нагревании образца, по крайней мере, до  $130^\circ$ . Ее интенсивность увеличив-

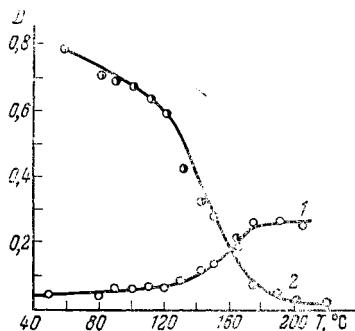


Рис. 7. Зависимость оптических плотностей пленок ПОМБИ при  $3400$  (1) и  $1695 \text{ см}^{-1}$  (2) от температуры отжига

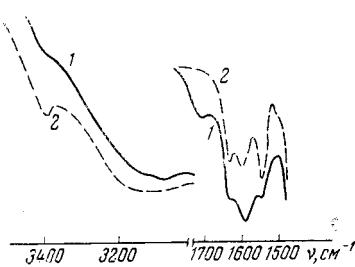


Рис. 8. ИК-спектры пленок ПОМБИ:  
1 — свежеотлитая; 2 — прогретая  
в кипящей воде

вается при нагревании до  $170^\circ$  и затем почти не меняется. Таким образом, удаление связанной кислоты ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) одновременно сопровождается появлением свободных групп NH.

Были поставлены также дополнительные опыты по удалению кислоты из пленки ПОМБИ вымыванием водой. Установлено, что отмывка образца кипящей водой приводит к некоторому удалению кислоты, но полученные спектры по-прежнему показывают присутствие связанной кислоты (полоса при  $1600 \text{ см}^{-1}$ ; ср. кривые 1 и 2, рис. 8). Кроме того, спектры становятся более четкими. Это согласуется с выводами о том, что часть кислоты находится в аморфных областях полимера.

Нагревание до  $200^\circ$  и выше приводит к появлению слабой полосы при  $1710 \text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний групп C=O, образующихся, очевидно, при окислении полимера. Возможно, что эти процессы и обусловливают появление второго пика на термограммах, полученных методом ДТА (рис. 4).

### Обсуждение результатов

Предположение о непосредственном участии муравьиной кислоты в образовании кристаллической фазы полимера (кристаллосольватов или кристаллической полисоли) представляется в значительной мере достоверным. При его помощи достаточно просто объясняются свойства и поведение кристаллических волокон и пленок из ПОМБИ.

Например, увеличение прочности и начального модуля упругости при отжиге может быть вызвано тем, что кристаллосольваты не обладают высокой механической прочностью; едва разрешимое плато на малоугловых рентгенограммах [1] может быть обусловлено различием плотности кристаллитов (в состав которых, кроме полимера, входит еще и растворитель) и плотности аморфных участков и т. д.

Можно попытаться оценить степень кристалличности волокон из ПОМБИ. Уже указывалось, что до излома на термогравиметрических кривых потери веса могут быть связаны с уходом растворителя из аморфных

областей. Поэтому при оценке степени кристалличности, по связанный кислоте, эти потери необходимо вычитать из общих потерь веса. Тогда получается, что в кристаллитах содержится — 7—10 вес.%, растворителя. Если каждая группа NH повторяющегося звена полимера связана с одной молекулой кислоты, то, зная соответствующие молекулярные веса и потери веса при разрушении трехмерного порядка, можно найти весовую долю полимера, участвующего в образовании кристаллов. Вес молекулы муравьиной кислоты равен 46, а повторяющегося звена ПОМБИ — 344. Так как к каждому повторяющемуся звену может присоединиться две молекулы кислоты, то общий вес кристаллизующегося звена равен 436; тогда при полностью кристаллическом полимере потери веса составили бы  $92/436 \cdot 100\% \approx 21\%$ . Следовательно, степень кристалличности наших образцов равна  $(7-10)/21 \cdot 100\% \approx 30-50\%$ . Малой степенью кристалличности, по-видимому, объясняется слабое рассеяние рентгеновских лучей пленками и волокнами из ПОМБИ.

Наконец, сам факт аморфизации кристаллических волокон и пленок при их отжиге [1] можно объяснить разрушением кристаллосольватов или кристаллической полисоли при удалении муравьиной кислоты. В противном случае, аморфизация при отжиге представляет собой совершенно необычное явление для кристаллизующихся полимеров.

Итак, результаты исследований, проведенных ранее [1] и в настоящей работе, подтверждают или, по крайней мере, не противоречат предположению о том, что в образовании кристаллитов непосредственное участие принимает растворитель. Однако поскольку все применяющиеся методы исследования не являются прямыми, то категорически этого утверждать нельзя, и только проведение классического рентгеноструктурного анализа может дать, по-видимому, однозначное решение этого вопроса.

Авторы искренне признательны Н. А. Адровой и Л. Н. Коржавину за предоставление исходных пленок и волокон.

## Выводы

1. Четырьмя различными методами (рентгенографического, дифференциального термического и термогравиметрического анализа, а также методом ИК-спектроскопии) показано, что наиболее резкие структурные изменения при отжиге кристаллических волокон и пленок из поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензимидазола, полученных из раствора полимера в муравьиной кислоте, происходят в интервале температур 120—140°.

2. Структурные изменения при отжиге кристаллических волокон и пленок проанализированы с позиций паракристаллической теории Хоземана. После отжига на месте кристаллитов, по-видимому, остаются агрегаты макромолекул, в которых различные макромолекулы обладают примерно одинаковой ориентацией своих осей.

3. Высказано предположение о наиболее вероятных конформациях макромолекул в кристаллитах.

4. Наблюдаемые изменения ИК-спектров при увеличении температуры отжига объясняются удалением муравьиной кислоты, вступающей в водородную связь с группами NH макромолекул полимера.

5. По количеству связанный кислоты, удаляемой при нагревании, произведена оценка степени кристалличности волокон, полученных из раствора полимера в муравьиной кислоте.

6. При замене муравьиной кислоты на уксусную происходит, по-видимому, изменение параметров элементарной ячейки, что проявляется в соответствующих изменениях рентгенограмм.

7. Результаты всех исследований, проведенных ранее и в настоящей работе, подтверждают или, по крайней мере, не противоречат гипотезе о непосредственном участии растворителя в образовании кристаллитов поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензимидазола.

Насколько нам известно, образование кристаллосольватов (или кристаллогидратов) в синтетических полимерах до сих пор никем не наблюдалось.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 X 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гинзбург, Н. Л. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адроева, Высокомолек. соед., 8, 278, 1966.
2. У. Серенсон, Т. Кэмпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. А. В. Сидорович, Тезисы конференции по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.
4. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
5. R. Hosemann, Acta Cryst., 4, 520, 1951.
6. А. И. Кигайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
7. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Н. А. Адроева, М. М. Котон, Пласт. массы, 1965, № 8, 34.
8. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
9. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, Makromolek. Chem., 77, 33, 1964.

---

#### STRUCTURE CHANGES OF POLY-2,2'-OCTAMETHYLENE-5,5'-DIBENZIMIDOZOLE AT THERMAL TREATMENT

*B. M. Ginzburg, N. V. Mikhailova, V. N. Nikitin, A. V. Sidorovich,  
Sh. Tuichiev, S. Ya. Frenkel*

#### Summary

By means of X-ray study and differential thermal analysis it has been shown that the most distinct structure changes (amorphization) at annealing of crystalline fibers and films of poly-2,2'-octamethylene-5,5'-dibenzimidozole obtained from formic acid solutions occur at 120–140°C and irreversible. The curve of weight loss has fracture at the same temperatures that is attributed to degradation of crystallosolvates or polysalt and acid liberation from the polymer. The changes of IR-spectra are explained with liberation of formic acid giving hydrogen bond with NH-groups of the polymers Exchange of formic acid on acetic brings about changes of X-ray patterns.