

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

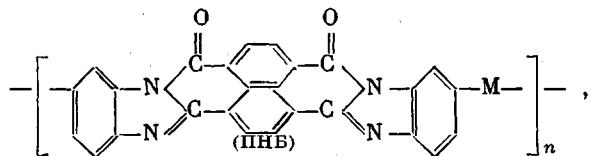
1970

УДК 678.01:54:678.675

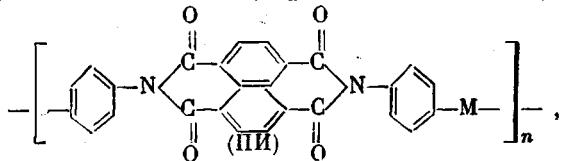
## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДО- И ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ

*Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Лягогонький,  
А. А. Берлин*

Ранее [1–3] нами был описан синтез и свойства термостабильных гетероциклических полимеров с системой сопряжения поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов)

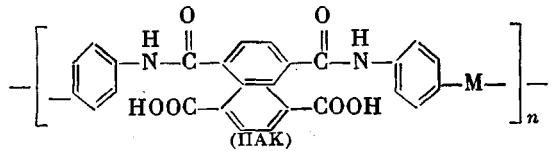
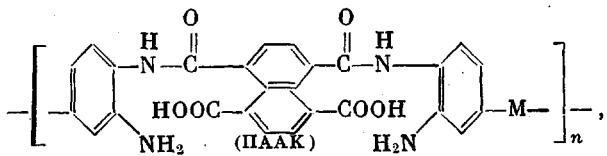


где М — отсутствует, —O, —CH<sub>2</sub> и поли-(нафтилен-бис-бензимидов)



где М — отсутствует, —O—.

Полученные одностадийно (в полифосфорной кислоте) или при термической обработке в вакууме полiamиноамидокислот (ПААК) (для ПНБ) и полiamидокислот (ПАК) (для ПИ) эти полимеры



обладали высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, а также абляционной стойкостью. Распад полимеров на воздухе начинается при 500–550°; в инертной атмосфере они не подвергаются заметному распаду до 800° (до более высоких температур не испытывались).

Под стабильностью в инертной атмосфере и в вакууме этих полимеров, как и других полимеров с системой сопряжения, естественно следует понимать только стойкость к деструктивным процессам, а не вообще химическую стойкость. Весьма незначительные потери веса при высоких температурах зачастую сопровождаются существенными химическими изменениями в структуре полимерных молекул; при этом их свойства могут меняться весьма резко.

В данной работе мы попытались проследить за изменениями некоторых физико-химических свойств полимеров в зависимости от различных

элементов химической структуры на разных стадиях генезиса полимерных молекул, начиная от исходных «формально несопряженных» макромолекул ПАК и ПААК, содержащих мостичные гетероатомы или метиленовые группы, из которых по мере повышения температуры прогрева получали сопряженные гетероциклические полимеры, и кончая нерастворимыми структурированными полимерными массами, имеющими пространственную структуру.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Ранее было показано [2, 3], что полигетероциклизация вышеуказанных ПАК и ПААК успешно протекает при  $200^\circ$ , однако наиболее полное завершение этого процесса происходит при температуре  $\sim 300^\circ$ ; одновременно при этой температуре происходит частичное сплавление полимерных цепей, о чем можно судить по образованию небольших количеств нерастворимых в конц.  $H_2SO_4$  и полифосфорной кислоте полимерных продуктов. При более высоких температурах процессы структурирования протекают интенсивней вплоть до образования при  $600-800^\circ$  высокосопряженных полимеров с элементами графитоподобной структуры.

Таблица 1

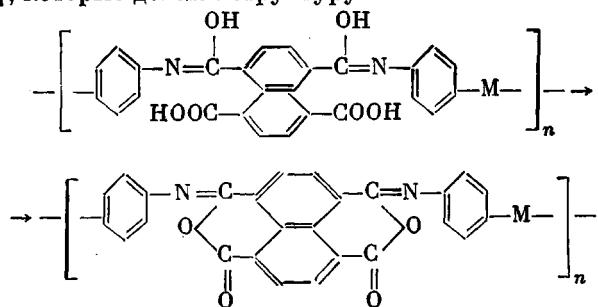
#### Электрические свойства полимеров конечной структуры

Полимер	Шифр полимера	Интервал измерения электропроводности до $200^\circ$	
		$E_\sigma$	$-\lg \sigma_{150^\circ}$
Поли-нафтолен-бис-бензимидазол)	M—отсутствует	I	0,47
	M = —O—	II	0,67
	M = —CH <sub>2</sub> —	III	0,57
Поли-нафтолен-бис-бензимиды)	M—отсутствует	IV	0,36
	M = —O—	V	0,79

Для контроля за химическими и структурными превращениями в данной работе использовались данные элементарного анализа, ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-10), рентгеноструктурного (установка УРС-55 с излучением  $K_\alpha$ Cr и ванадиевым фильтром от  $\beta$ -излучения) и электронографического анализов. Электропроводность измеряли на постоянном токе в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  мм) для спрессованных таблеток исходных полимеров и прогретых непосредственно в измерительной ячейке до соответствующих температур. Прогрев при каждой температуре продолжали до того момента, когда скорость изменения электрических параметров становилась весьма незначительной. Спектры ЭПР (прибор ЭПР-2М) снимали для образцов полимеров, предварительно прогретых в запаянных вакуумированных ( $10^{-5}$  мм) ампулах до различных температур (2 часа при каждой температуре), а также для тех же образцов на воздухе после вскрытия ампул.

При рассмотрении электрических свойств полимеров конечной структуры (ПНБ и ПИ), приведенных в табл. 1, следует, что электрические свойства ПНБ существенно зависят от введения в цепь сопряжения мостиковых групп; метиленовый мостик и еще в большей степени атом кислорода понижают электропроводность ( $\sigma$ ) и увеличивают энергию активации проводимости ( $E_\sigma$ ) по сравнению с безмостиковым полимером. Аналогично кислородный мостик существенно ухудшает свойства ПИ по сравнению с безмостиковым полимером. Влияние химического строения на электрические свойства обнаруживается также для серии сополимеров, полученных при совместной поликонденсации диангидрида 1,4,5,8-нафталинететракарбоновой кислоты, 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-диаминодифенилоксида при различном мольном соотношении компонентов в исходной смеси (1 : 0,2 : 0,8; 1 : 0,5 : 0,5; 1 : 0,8 : 0,2). Эти сополимеры имеют строение, промежуточное между двумя структурами гомополимеров I и V (табл. 1). Из диаграммы, приведенной на рис. 1, видно, что по мере уве-

личения содержания в исходной смеси 4,4'-диаминодифенилоксида уменьшается электропроводность и увеличивается энергия активации проводимости. Очевидно, и в этом случае причиной такого ухудшения являются кислородные мостики, уменьшающие сопряжение вдоль цепи. Что касается сопоставления друг с другом свойств безмостичных или содержащих кислородные мостики ПНБ и ПИ (ср. полимеры I и IV, II и V), то здесь нельзя обнаружить заметных различий. Возможно, это обусловлено образованием в макромолекулах ПИ звеньев с закрепленной изоамидной структурой [2, 4, 5], которые делают структуру



ПИ более близкой к сопряженной структуре ПНБ.

При сопоставлении электрических свойств форполимеров и продуктов их термического превращения видно (рис. 2, а и б), что для ПААК не обнаруживается тех же закономерностей влияния мостиковых групп на электрические свойства полимеров; в случае ПАК кислородный мостик ухудшает электрические свойства, хотя и в меньшей степени, чем у полиимидов конечной структуры. Отсутствие закономерного влияния мостичных групп, по-видимому, можно объяснить тем, что электрические свойства в данном случае в основном определяются межмолекулярным взаимодействием ПААК, обусловленным наличием в них электроно-донорных  $\text{NH}_2$ -групп, электроно-акцепторных  $\text{COOH}$ -групп, а также амидных группировок, и в меньшей степени зависят от интермолекулярной передачи сопряжения. Отсутствие электроно-донорных  $\text{NH}_2$ -групп в молекулах ПАК уменьшает межмолекулярный электронный перенос, и в этом случае проявляется влияние кислородных мостиков, ухудшающих внутримолекулярное сопряжение.

Следует отметить, что при  $150^\circ$  процесс циклизации форполимеров протекает с незначительной скоростью и за время прогрева при этой температуре (2 часа) существенно не отражается на различии электрических свойств безмостичных форполимеров и форполимеров с мостичными группировками, хотя и приводит к некоторому улучшению электропроводности всех форполимеров. При  $200^\circ$  эти процессы протекают с большей скоростью, тем не менее они далеки от завершения за время выдержки в измерительной ячейке. При более высокой температуре ( $300^\circ$  и выше) процессы внутримолекулярной циклизации начинают сопровождаться межмолекулярным структурированием. Таким образом, прогрев всех без исключения форполимеров до  $400^\circ$  сопровождается постепенным улучшением их электрических свойств в результате продолжающейся полигетероциклизации и затем сопровождающих ее процессов частичного струк-

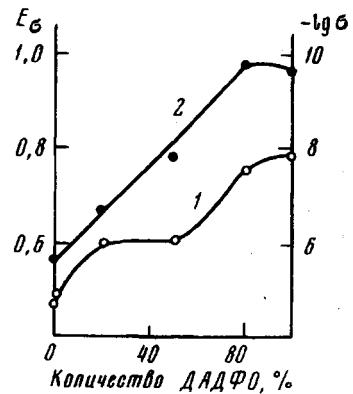


Рис. 1. Изменение электрических свойств сополимеров (ДАДФО-4,4'-диаминодифенил-оксид): 1 —  $E_\sigma$ , 2 —  $\lg \sigma$

турирования. Оба типа процессов приводят к увеличению длины сопряженных участков.

При рассмотрении изменения электрических свойств полимеров в процессе их прогрева при более высоких температурах наиболее интересным

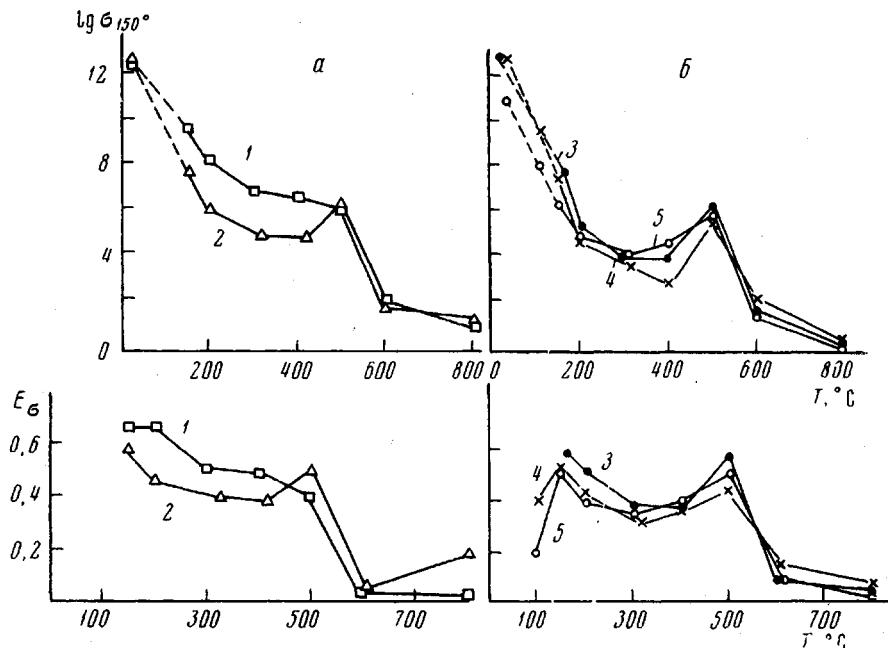


Рис. 2. Изменение электропроводности (а) и энергии активации электропроводности (б) при пиролизе ПАК и ПААК: 1 — V; 2 — IV; 3 — I; 4 — II; 5 — III

является факт резкого увеличения сопротивления и энергии активации при 500°, а затем уменьшение тех же параметров. При 500° и выше электропроводность исследованных полимеров практически не зависит от типа

Температура ПИ,  
пиролиза, °С м-отсутст-  
вует ПИ, М = -0-  
м-отсутст-  
вует ПИБ,  
м-отсутст-  
вует ПИБ, М = -0-  
ПИБ, М = -CH<sub>3</sub>

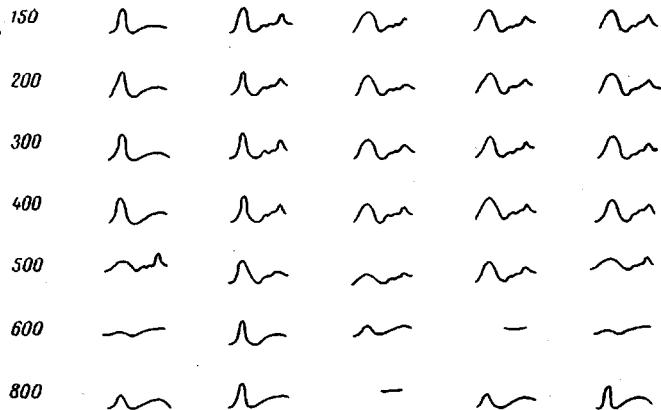


Рис. 3. Микрофотограммы полимеров

их исходной структуры. Как правило, энергия активации электропроводности и электрического сопротивления изменяются симбатно. С этими данными согласуются данные рентгеноструктурного анализа фортополимеров и продуктов их термической обработки.

*К статье Г. М. Шамраева*

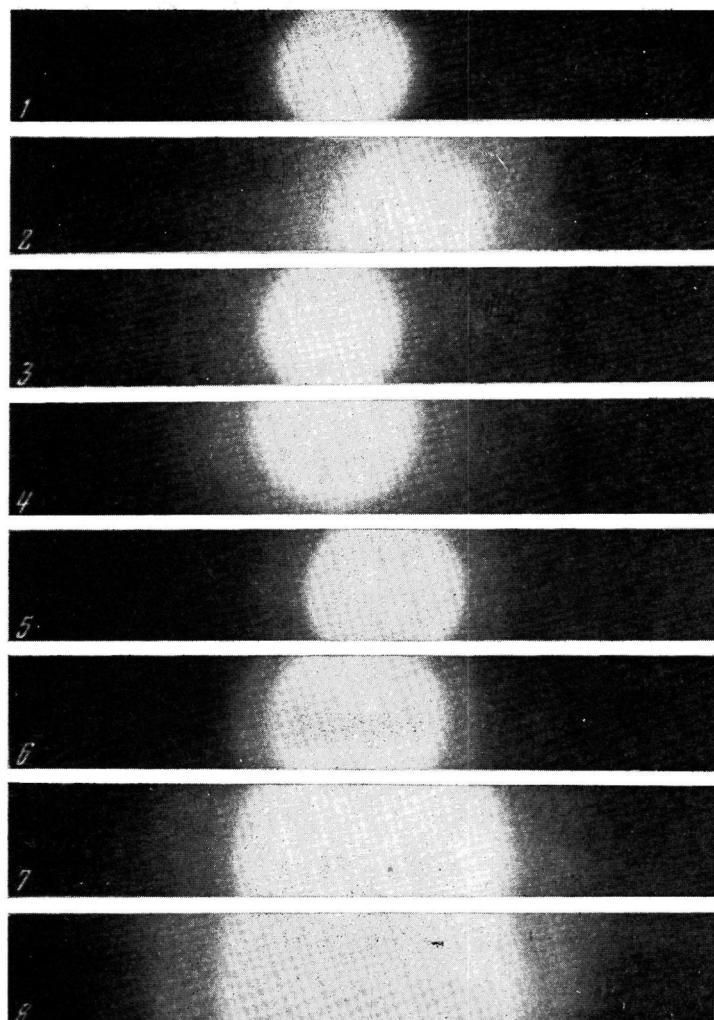


Рис. 4. Электронограммы пиролизованных образцов фортолиме-  
ра I. Полимер пиролизован при: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 300, 4 —  
400, 5 — 500, 6 — 600, 7 — 700, 8 — 800°

Как видно из рис. 3 и 4, степень упорядоченности полимеров, как правило, увеличивается при их прогреве вплоть до 400°. В температурном интервале 400—600° происходит резкое уменьшение упорядоченности, что, по-видимому, связано с протеканием деструктивных процессов, а при дальнейшем повышении температуры до 800° степень упорядоченности полимерных образцов не увеличивается.

В ИК-спектрах ПАК и ПААК (рис. 5) при нагревании до 300° наблюдаются изменения, характерные для перехода к конечным циклолинейным структурам [2]. Необходимо отметить, что спектроскопические данные подтверждают выводы, сделанные из рассмотрения электрических свойств полимеров, о том, что нагревание до 200° еще не позволяет провести циклизацию на большую глубину, и лишь при повышении температуры термообработки до 300° полигетероциклизация проходит практически полностью. Заметное структурирование полимеров происходит при нагревании их выше 350°, что видно из анализа спектра 5 (рис. 5), который характеризует полимер, прогретый до 400°. В его ИК-спектре наблюдаются лишь отдельные сильно размытые характеристические полосы поглощения малой интенсивности и увеличение фонового поглощения. Дальнейшее повышение температуры пиролиза до 800° приводит к полному исчезновению полос поглощения при наличии сплошного фона поглощения, что свидетельствует об углублении процесса структурирования.

Элементарный состав пиролизованных полимеров (табл. 2) указывает на прогрессирующее с повышением температуры протекание процессов структурирования. Следует отметить, что даже при нагревании до 800° в пиролизованных продуктах содержится значительное количество азота (>8%) и некоторое количество кислорода. Можно предположить, что по мере повышения темпера-

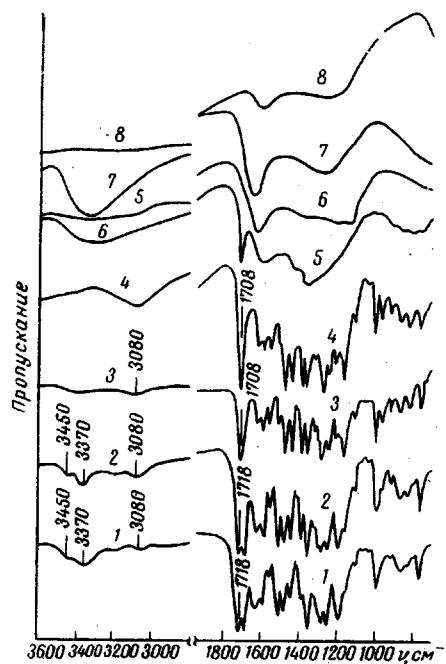


Рис. 5. ИК-спектры ПААК полимера II (таблетка — 2,4 мг вещества + 400 мг КBr):  
Полимер пиролизован при: 1 — 150, 2 — 200,  
3 — 300, 4 — 350, 5 — 400, 6 — 500, 7 — 600,  
8 — 800°

Таблица 2  
Элементарный состав пиролизованных полимеров

Формула звена	Температура пиролиза, °C	Найдено, %				
		C	H	N	C/N	C/H
	300	72,76	2,63	12,95	5,6	27,7
	400	72,8	2,47	13,41	5,8	29,5
	500	76,08	2,52	13,39	5,7	30,7
Вычислено, %: C 73,23; H 2,39; N 13,13	600	86,80	1,83	8,98	9,7	47,5
	800	90,70	1,48	8,35	10,9	61,3

туры пиролиза образуются крупные блоки многоядерных конденсированных систем, включающих в свой состав и гетероциклы.

Интересные закономерности наблюдаются также при снятии спектров ЭПР форполимеров и продуктов их различной термической обработки. Как видно из табл. 3, при прогреве форполимеров интенсивность сигнала ЭПР, представляющего собой узкий синглет, как правило, увеличивается вплоть до 500°. Ширина сигнала уменьшается сначала резко, а затем, начиная со 100—150°, весьма незначительно. Наличие сигнала ЭПР в форполимерах мы объясняли ранее [2] возможностью существования в них изоамидной структуры, а также комплексообразованием между электроно-донорными ( $-\text{NH}$  и  $\text{NH}_2-$ ) и электроно-акцепторными ( $\text{COOH}$ ) группами. Тем не

менее в них делокализация неспаренных электронов значительно меньше, чем в полимерах конечной структуры. Наличие промежуточных  $-\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2-$ -групп в молекулах ПААК также обуславливает уменьшение интенсивности сигнала ЭПР.

Наиболее характерным и интересным при рассмотрении спектров ЭПР полимеров является появление после прогрева их при 600°, наряду с узким сигналом (как правило, уменьшающимся по интенсивности), значительно более широкого сигнала ЭПР (40—200 э) с тем же  $g$ -фактором. При более высоких температурах прогрева узкий сигнал в спектрах ЭПР исчезает, а широкий сигнал уширяется в такой степени, что его невозможно зафиксировать. Лишь для безмостиковой ПААК еще удалось зафиксировать уширенный до 320 э сигнал ЭПР; в случае остальных образцов полимеров о наличии поглощения при 700° можно судить по смещению нулевой линии (рис. 6). При напуске воздуха в вакуумированные ампулы с предварительно прогретыми полимерами сигнал ЭПР, как правило, уменьшается во времени (рис. 7); при этом форма и ширина сигнала в большинстве случаев практически не меняются.

Таким образом, данные об изменении электрических свойств, спектров ЭПР, ИК-спектров, рентгенограмм и элементарного состава позволяют сделать вывод о характере химических превращений форполимеров в процессе их термической обработки. При обработке полимеров до 150—200° протекают лишь процессы внутримолекулярной циклизации, приводящие к образованию блоков с завершенной гетероциклической структурой. При 300° наряду с внутримолекулярной циклизацией одновременно происходит в незначительной степени структурирование, которое усиливается при дальнейшем повышении температуры (до 400°). В этом интервале температур происходит закономерное улучшение электрических свойств полимеров, сопровождающееся

увеличением интенсивности узкого сигнала ЭПР. Однако при более высокой температуре (для данного типа полимеров и при данном времени прогрева при температурах, близких 500°) начинают протекать процессы, связанные с частичной деструкцией полимеров.

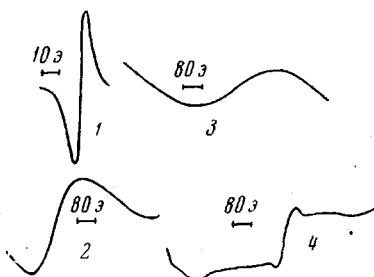


Рис. 6. Изменение формы сигнала ЭПР при термолизе полимеров:  
Полимер I термолован 2 часа при: 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700°;  
4 — полимер IV, 600°

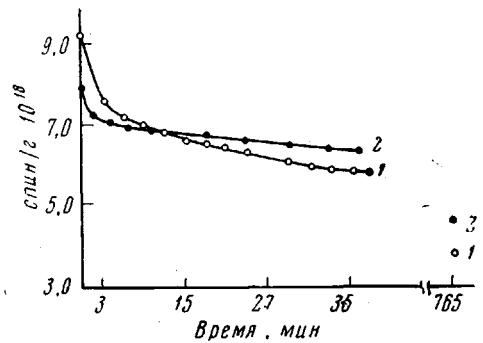


Рис. 7. Изменение интенсивности сигнала ЭПР термолованных в вакууме полимеров после напуска воздуха при 20°: 1 — полимер I, 400°; 2 — I, 500°

Таблица 3

## Изменение магнитных свойств фторполимеров в процессе их термической обработки

Форполи- мер	M	Среда	Характеристики сигнала ЭПР, спин/с/ΔH <sup>a</sup>								
			исходный после синтеза	50°	150°	200°	300°	400°	500°	600°	
ПААК	Отсутствует	Вакуум	—	$6,8 \cdot 10^{16}$ 9,5	$3,2 \cdot 10^{18}$ 6,5	$3,7 \cdot 10^{18}$ 6,0	$5,8 \cdot 10^{18}$ 5,7	$1,1 \cdot 10^{19}$ 4,5	$1,8 \cdot 10^{19}$ 5,5	$1,7 \cdot 10^{21}$ 200	
		Воздух	$1,8 \cdot 10^{17}$ 12,5	—	$7,9 \cdot 10^{17}$ 6,5	$1,6 \cdot 10^{18}$ 6,0	$4,8 \cdot 10^{18}$ 5,0	$3,6 \cdot 10^{18}$ 4,5	$9,3 \cdot 10^{18}$ 5,7	—	
	—O—	Вакуум	—	$2,3 \cdot 10^{17}$ 7,5	$2,9 \cdot 10^{17}$ 6,0	$3,9 \cdot 10^{17}$ 6,0	$9,3 \cdot 10^{18}$ 5,0	$8,1 \cdot 10^{18}$ 5,0	$1,1 \cdot 10^{19}$ 3,0	$2,7 \cdot 10^{19}$ 5,0	
		Воздух	$7,9 \cdot 10^{16}$ 18,4	—	$2,7 \cdot 10^{17}$ 6,5	$2,8 \cdot 10^{17}$ 6,5	$4,7 \cdot 10^{18}$ 4,5	$4,7 \cdot 10^{18}$ 5,0	$1,9 \cdot 10^{19}$ 5,0	—	
	—CH <sub>2</sub> —	Вакуум	—	$8,5 \cdot 10^{16}$ 8,0	$2,9 \cdot 10^{17}$ 5,5	$3,65 \cdot 10^{18}$ 5,5	$5,8 \cdot 10^{18}$ 4,5	$8,1 \cdot 10^{18}$ 5,0	$6,3 \cdot 10^{18}$ 3,2	$1,2 \cdot 10^{17}$ 11	$1,5 \cdot 10^{19}$ 72
		Воздух	$3,5 \cdot 10^{16}$ 11,2	—	$2,7 \cdot 10^{17}$ 5,5	$3,1 \cdot 10^{17}$ 5,5	$5,3 \cdot 10^{18}$ 5,0	$4,6 \cdot 10^{18}$ 5,0	$1,9 \cdot 10^{19}$ 5,0	—	—
ПАК	Отсутствует	Вакуум	—	$4,8 \cdot 10^{16}$ 7,0	$5,10 \cdot 10^{18}$ 5,0	$5,6 \cdot 10^{18}$ 3,8	$6,6 \cdot 10^{18}$ 4,0	$3,0 \cdot 10^{18}$ 4,0	$1,1 \cdot 10^{19}$ 4,0	$6,6 \cdot 10^{16}$ 10	$1,7 \cdot 10^{19}$ 88
		Воздух	$1,2 \cdot 10^{17}$ 11,0	—	$4,8 \cdot 10^{18}$ 5,0	$2,2 \cdot 10^{18}$ 4,0	$1,4 \cdot 10^{18}$ 4,0	$2,0 \cdot 10^{18}$ 4,0	$3,2 \cdot 10^{18}$ 5,0	—	—
	M=—O—	Вакуум	—	$4,8 \cdot 10^{16}$ 7,0	$1,5 \cdot 10^{17}$ 5,5	$1,7 \cdot 10^{17}$ 5,0	$5,7 \cdot 10^{18}$ 4,0	$2,8 \cdot 10^{18}$ 4,5	$6,1 \cdot 10^{18}$ 3,2	$2,8 \cdot 10^{18}$ 4,5	$2,8 \cdot 10^{19}$ 42
		Воздух	—	—	$8,4 \cdot 10^{16}$ 5,5	$1,0 \cdot 10^{17}$ 5,0	$5,7 \cdot 10^{18}$ 4,0	$2,8 \cdot 10^{18}$ 4,5	$5,5 \cdot 10^{18}$ 5,0	—	—

\* При наличии двух сигналов ЭПР (узкого и широкого) приведены характеристики обоих сигналов.

В этом температурном интервале имеют место разрывы макромолекул по слабым связям (непрекращенные участки, нарушение сопряжения), отщепление возможных боковых ответвлений. При этом наряду с газообразными продуктами из полимера выделяются более тяжелые возгоняющиеся при данной температуре активные (способные взаимодействовать между собой) осколки. Эти процессы сопровождаются уменьшением степени упорядоченности в полимерном образце, а следовательно, и закономерным резким ухудшением его электрических свойств.

В дальнейшем при нагревании до  $600^{\circ}$  происходит рекомбинация и дальнейшее структурирование ранее образовавшихся при деструкции блоков, происходит резкое улучшение электрических свойств полимерного образца. Интенсивность узкого сигнала ЭПР в этом температурном интервале для большинства образцов уменьшается, появляется широкий сигнал.

При повышении температуры до  $800^{\circ}$  происходит дальнейшее улучшение электрических свойств полимеров. В этом температурном интервале, по-видимому, начинают образовываться элементы графитоподобной структуры [6], что согласуется с чрезвычайно сильным уширением сигнала ЭПР, не фиксируемым на ЭПР-спектрометре.

### Выходы

1. Изучено изменение состава и структуры полиамидокислот, поли-(нафтилен-бис-бензимидов), полиаминоамидокислот и поли-(нафтилен-бис-бензимидазолов), их кристалличности, магнитных и электрических свойств в температурном интервале  $20-800^{\circ}$ .
2. Степень упорядоченности полимеров увеличивается при их прогреве до  $400^{\circ}$ ; при  $500^{\circ}$  происходит резкое уменьшение упорядоченности, что связано с протеканием деструкционных процессов.
3. Электропроводность полимеров, как правило, увеличивается при их нагревании до  $400^{\circ}$ ; при  $500^{\circ}$  она резко уменьшается и затем снова увеличивается при нагревании полимера до более высоких температур.
4. При температурах пиролиза выше  $500^{\circ}$  уменьшается интенсивность узкого сигнала и появляется широкий сигнал ЭПР.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
3. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
4. F. D. Gay, C. E. Vegg, J. Polymer Sci., A3, 5558, 1967.
5. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
6. M. A. Pope, Polymer, 8, 49, 1967.

### THERMAL TRANSFORMATIONS OF SOME AROMATIC POLYAMIDO-AND POLYAMINOAMIDOACIDS

G. M. Shamraev, A. A. Dulov, B. I. Liogon'kit,  
A. A. Berlin

### Summary

Structural changes in course of thermal treatment of polyamido- and polyaminoamidoacids have been studied in vacuum at different temperatures. Character of change in electrical and magnetic behavior at the treatment has been established.