

3. В. В. Лаврентьев, Высокомолек. соед., 4, 1151, 1962.
 4. С. С. Вуюцкий, В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 4, 285, 1962.
 5. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшова, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН ССР, 1963, стр. 134.
 6. В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 4, 294, 1962.
 7. В. К. Громов, М. Б. Нейман, В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий, Ж. физ. химии, 37, 77, 1963.
-

УДК 541.64:539 : 547.362.3

О ВЛИЯНИИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА С АЗОФЕНИЛЕНОВЫМИ РАДИКАЛАМИ

В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская

Ранее было показано, что рекомбинация фениленовых и азофениленовых радикалов [1], а также сополимеризация этих радикалов с ацетиленовыми мономерами [2] приводят к образованию полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), обладающих повышенной термостойкостью и полупроводниковыми свойствами. Известно, что термообработка ПСС приводит к их глубоким структурным превращениям и значительным изменениям свойств, например к значительному увеличению электропроводности и термостабильности [3].

В связи с этим нами была проведена термообработка полиазофенилена (ПАФ) и сополимеров азофениленовых радикалов с пропаргиловым спиртом (ПС) при 150–400° в вакууме, и полученные продукты исследованы методами ИК-спектроскопии, ДТА и ТГА, рентгенографии, а также измерена электропроводность. В данной статье приводятся результаты этих исследований.

Нагревание ПАФ до 250° приводит к сдвигу полос поглощения *пара*-замещенных ароматических ядер в ИК-спектре в низкочастотную область до 806 cm^{-1} (рис. 1), что свидетельствует об увеличении длины поли-

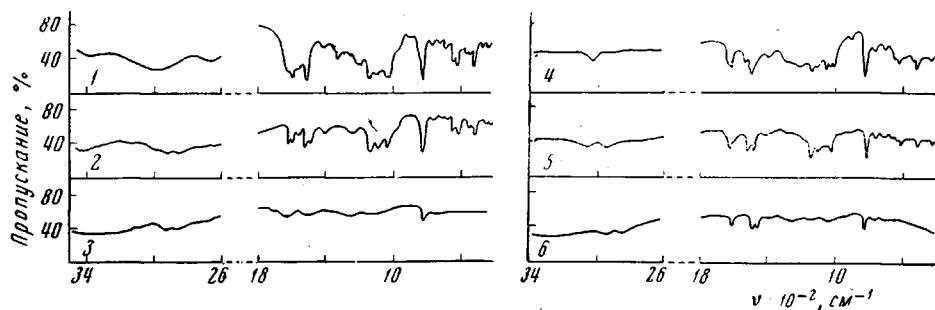


Рис. 1. ИК-спектры ПАФ (1–3) и сополимера с ПС (4–6) и продуктов их термообработки при 250 (2, 5) и 300° (3, 6)

фениленовых блоков [4]. Одновременно за счет увеличения общего фона происходит уменьшение интенсивности полос и почти исчезают полосы поглощения групп монозамещенного бензола при 700, 765 cm^{-1} . Эти изменения не могут быть объяснены образованием поперечных межмоле-

кулярных связей и спивкой макромолекул, так как в спектрах не появляются полосы, характерные для три- и полизамещенных бензолов. Интересно, что термообработка при 250° не понижает содержания азота в полимерах (таблица).

Влияние термообработки на свойства ПАФ и сополимера азофениленовых радикалов с ПС

Образец	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Элементарный состав, %			Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		$\Delta E, \text{эВ}$	Цвет образца
		C	H	N	$\sigma_{40^\circ} \cdot 10^{-14}$	$\sigma_{100^\circ} \cdot 10^{-12}$		
Полиазофенилен	—	68,6	4,6	8,0	6	1,4	1,2	Красный
	150	—	—	—	3	0,5	1,7	Темно-красный
	200	—	—	—	0,5	0,4	2,2	Коричневый
	250	—	—	—	16	25	1,7	»
	300	74,9	4,4	7,3	18	16	1,4	Темно-коричневый
Сополимер азофениленовых радикалов с ПС	—	63,5	3,7	8,5	4	0,8	1,3	Красно-оранжевый
	150	—	—	—	0,8	0,11	1,5	»
	200	—	—	—	0,075	0,16	2,5	Светло-коричневый
	250	—	—	—	6	0,41	2,0	Темно-коричневый
	300	70,5	4,0	8,3	180	10	1,0	Черный блестящий
	400	73,1	3,8	6,9	260	43	0,8	»

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах можно объяснить увеличением молекулярного веса ПАФ при нагревании за счет так называемой «квазирадикальной полимеризации» [3]. Этот процесс приводит к некоторому понижению упорядоченности полимера, что выражается в исчезновении на рентгенограмме некоторых линий и понижении интенсивности и четкости оставшихся линий (рис. 2). Уменьшение электропроводности и заметное увеличение энергии активации, по-видимому, также связаны с аморфизацией.

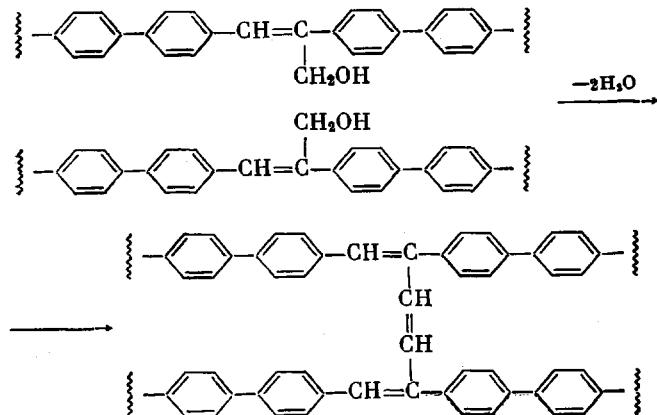
Термообработка ПАФ при 300° вызывает дальнейшее понижение упорядоченности и возрастание длины полиароматических блоков ($v = 804 \text{ см}^{-1}$). Однако при этой температуре в спектре полимера начинают проявляться полосы три- и полизамещенных бензолов при $730, 755, 880 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о начале процесса межмолекулярной конденсации, приводящей к образованию трехмерной структуры [4]. Последнее сопровождается некоторым повышением электропроводности и понижением энергии активации проводимости (таблица).

Рис. 2. Схемы рентгенограмм ПАФ (1—3) и сополимера с ПС (4—6), а также продуктов их термообработки при 250° (2), 300° (3), 200° (5), 400° (6)

При нагревании сополимера с ПС в спектре наблюдается понижение интенсивности широкой полосы поглощения с максимумом в области 3000 см^{-1} , характеризующей водородные связи OH-групп звеньев ПС, и при 250° эта полоса в спектре сополимера уже не проявляется. Одновременно значительно увеличивается фоновое поглощение. Около

250° отмечается почернение сополимеров с ПС, в то время как ПАФ сохраняет коричневую окраску даже при более высоких температурах.

Наблюдаемые изменения, по-видимому, объясняются межмолекулярной дегидратацией звеньев ПС, например, по схеме



с образованием между макромолекулами непредельных мостиков, участвующих в сопряжении и, следовательно, способствующих образованию более развитой трехмерной системы сопряжения. По-видимому, это связано с тем, что затруднена межмолекулярная конденсация фениленовых звеньев в жесткой трехмерной структуре, возникающей при дегидратации.

Еще в большей степени этот процесс протекает при 300°, и в ИК-спектре сополимера наблюдается сплошной фон.

Интересно, что в отличие от ПАФ при термообработке сополимера с ПС сохраняется поли-*n*-фениленовая структура и не появляются полосы, характерные для три- и полизамещенных бензолов, причем число *n*-фениленовых звеньев в полiaromaticеских блоках в сополимере, обработанном при 300°, приблизительно такое же, как в поли-*n*-фенилене [5], о чем свидетельствует одинаковое значение частоты неплоских колебаний *пара*-замещенного бензола (806 см⁻¹).

Как и в случае ПАФ, выдерживание образцов сополимера с ПС при 200° вызывает некоторую аморфизацию вещества (рис. 2), что выражается в уменьшении на рентгенограммах числа линий и большей их диффузности. Термообработка при более высоких температурах (300—400°) повышает упорядоченность сополимера, однако по сравнению с исходным сополимером линии имеют другое соотношение интенсивностей и смещаются в сторону больших углов. Вероятно, это связано с уплотнением вещества в результате образования трехмерной структуры.

Изменение энергии активации проводимости при термообработке находится в соответствии с изменением степени упорядоченности, электропроводность же возрастает с ростом температуры обработки (таблица).

Протекание в сополимере с ПС при термообработке процессов межмолекулярной конденсации, приводящее к образованию более развитой системы сопряжения, обусловливает также некоторую стабилизацию вещества, что выражается в замедлении термораспада сополимера в вакууме при нагревании выше 250° [6].

Для оценки устойчивости сополимеров с ПС и ПАФ в процессе термоокислительной деструкции были сняты кривые ТГ и ДТА при нагревании образцов с постоянной скоростью на воздухе. Как видно из рис. 3, ПАФ сравнительно устойчив до 300° (потеря веса при этой температуре составляет 6%), затем наблюдается экзотермический процесс термоокислительной деструкции, заканчивающийся при 710°.

В сополимере с ПС на начальной стадии подъема температуры (до 300°) наблюдается значительная потеря веса, составляющая 12%, что, вероят-

но, связано с процессом дегидратации звеньев ПС, подтверждаемым данными ИК-спектроскопии. При дальнейшем повышении температуры, как и для ПАФ, протекает термоокислительная деструкция, заканчивающаяся, однако, при более низкой температуре (630°). Меньшая устойчивость сополимера на воздухе, по-видимому, объясняется присутствием в макромолекуле склонных к окислению олефиновых связей, а также

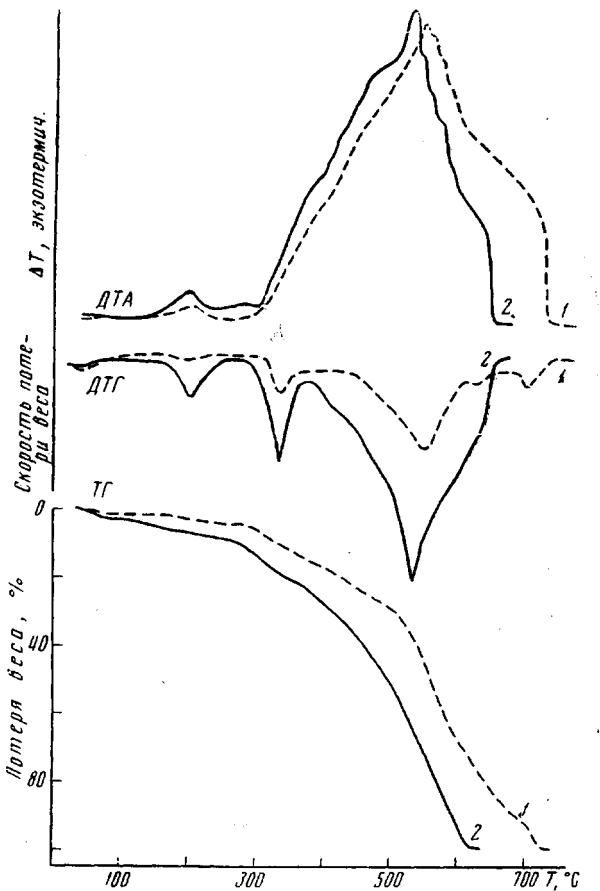


Рис. 3. Термограммы ПАФ (1) и сополимера с ПС (2)

затруднениями в образовании стабильных конденсированных ароматических систем в сополимере по сравнению с ПАФ, на что указывалось выше.

Экспериментальная часть

Синтез ПАФ и сополимера с ПС. В четырехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой, термометром и трубкой для ввода азота, растворяли в 250 мл водно-спиртовой смеси (9 : 1) бензидин-бис-диазонийхлорид (0,1 M), полученный по методике [7]. Колбу термостатировали (5°), пропускали азот и при перемешивании приливали свежеперегнанный пропаргиловый спирт (5,6 г), затем добавляли восстановитель — соль Мора (39,2 г) и щавлевую кислоту (9,8 г). Через 10 час. отфильтровывали выпадающий в осадок продукт, промывали на фильтре 5%-ной HCl, водой до отрицательной реакции на Cl, затем длительно промывали в аппарате Сокслета водой и спиртом. Продукт осаждали изmonoэтаноламина в воду и сушили в вакууме над плавленным KOH.

ИК-спектры были получены на спектрометре UR-10 в области $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки с KBr в соотношении 5 мг полимера на 400 мг KBr.

Испытания образцов методами термического анализа проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдэй при скорости подъема температуры 6 град/мин. Веса навесок — 100 мг. Чувствительность по ДТА — 1 : 5, по ДТГ — 1 : 3. Вещество сравнения — Al_2O_3 .

Термообработку проводили в вакууме 10^{-3} — 10^{-4} мм в кварцевых ампулах в течение 4 час.

Рентгенограммы порошкообразных образцов снимали по методу Дебая — Шерера на приборе УРС-55а с использованием CoK_{α} -излучения и никелевого фильтра от β -излучения.

Электропроводность измеряли при нагревании в вакууме с помощью электрометрического усилителя У-1-2 на постоянном токе. Образец запрессовывали в кварцевый капилляр при давлении 100 кГ/см².

Выводы

1. Исследовано влияние термообработки в вакууме на структуру и электропроводность полиазофенилена и сopolимеров азофениленовых радикалов с пропаргиловым спиртом. Показано, что термообработка при 150—200° вызывает понижение степени упорядоченности, однако при 250—300° последняя возрастает. В соответствии с изменением упорядоченности происходит изменение электропроводности и энергии активации проводимости веществ.

2. Термолиз сopolимеров азофениленовых радикалов с пропаргиловым спиртом при 250—300° сопровождается процессом межмолекулярной дегидратации, приводящей к образованию трехмерной полиен-полиариленовой структуры с высокой степенью сопряжения.

3. Сopolимеры азофениленовых радикалов с пропаргиловым спиртом обладают более низкой устойчивостью к термоокислительной деструкции, чем полиазофенилен.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
15 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 176, 119, 1967.
2. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, М. И. Черкашин, В. Н. Салагуров, А. А. Берлин, М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, 177, 846, 1967.
3. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
4. C. G. Sappon, G. B. M. Sutherland, Spectrochim. acta, 4, 373, 1951.
5. R. C. Doss, P. W. Solomon, J. Organ. Chem., 29, 1567, 1964.
6. В. Н. Салагуров, Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, Е. Ф. Шибанова, Высокомолек. соед., Б13, 742, 1971.
7. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, Э. И. Бродская, Изв. СО АН СССР, 12, вып. 5, 1968.