

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XVI

1974

№ 12

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИИНДИГОИДОВ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ
ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

**A. Н. Зеленецкий, О. Г. Сельская, А. А. Дулов,
Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин**

Полииндигоиды в значительной степени сохраняют свою химическую структуру при нагревании в вакууме до $430-450^{\circ}$; окислительная деструкция их на воздухе начинается при $300-310^{\circ}$. Процессы термической деструкции затрагивают в первую очередь концевые группы и в меньшей степени некоторые связи основной цепи; деструкция сопровождается образованием спиральных структур и изменением надструктуры вещества, приводящим к экстремальной зависимости электрических свойств от температуры термообработки. Термоокислительная деструкция первоначально заключается в окислительном расщеплении центральной двойной связи звена. В полииндиго основными параллельными реакциями являются дегидрирование и гидролиз.

Продолжая исследования в области полимеров, содержащих в качестве элементарного звена замещенную молекулу кубового красителя, мы изучили поведение полииндиго и политиоиндиго в условиях термической и термоокислительной деструкции.

Деструкцию изучали с помощью метода термогравиметрического анализа в динамических и статических условиях. Структуру продуктов распада исследовали с помощью ИК- и УФ-спектров, а также данных рентгеноструктурного и элементного анализов. Параллельно с изучением термической деструкции в вакууме исследовали изменение проводимости полимеров в вакууме при нагревании.

Экспериментальная часть

Деструкцию полимеров изучали на весах АТВ-2 и ВТВ-Т конструкции ИХФ АН СССР, скорость повышения температуры при исследовании в динамическом режиме 3 град/мин , остаточное давление при исследовании деструкции в вакууме 10^{-4} тор .

**Изменение состава полииндиго и политиоиндиго после 1 часа
нагревания в вакууме и на воздухе**

Полимер	Температура прогревания, $^{\circ}\text{C}$	Среда	Найдено, %			
			C	H	N	S
Полииндиго	Исходный	—	72,44	3,12	10,51	
	305	Воздух	67,59	3,44	8,70	
	355	»	65,16	3,43	—	
	369	Вакуум	76,63	3,15	8,89	
Политиоиндиго	Исходный	—	65,30	2,21		22,00
	396	Вакуум	66,07	2,32		21,37
	445	»	66,50	2,51		19,70
	507	»	67,63	2,63		13,24
	391	Воздух	62,80	2,54		19,40

ИК-спектры снимали на приборе UR-10A в виде таблеток с КВг. Спектры в области 3000–3500 cm^{-1} снимали также в вазелиновом масле.

Рентгенограммы сняты на установке УР-50 в камере диаметром 57,3 см; для получения дифрактограмм использовали K_{α} -излучение хрома с ванадиевым фильтром и излучение меди с никелевым фильтром.

Удельная электропроводность полимеров с измерена на постоянном токе в вакууме порядка 10^{-4} – 10^{-5} тор для таблеток, спрессованных под давлением 8000 ат. Торцы таблеток покрывали слоем графита. Перед измерением образцы прогревали при указанной температуре 1 час. Энергию активации проводимости E_a вычисляли по формуле $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показали близкий характер деструкции обоих типов полимеров как в вакууме, так и на воздухе. При нагревании в вакууме полимеры с большим молекулярным весом более стабильны (рис. 1). Оба типа полимеров быстро переходят в устойчивые структуры, не изменяющиеся при статических условиях нагревания (рис. 2).

Термоокислительная стабильность полимеров также приблизительно одинакова (рис. 3, 4).

ИК-спектры продуктов термической деструкции обоих полимеров при постоянной температуре не изменяются до 400°; при более высоких температурах нагревания резко увеличивается фон поглощения и диффузность полос (рис. 5, а, в). Следует заметить, что в интервале 300–400° в спектре пиролизатов полииндиго более заметно увеличение фона и диффузности, чем в спектрах продуктов обработки политиоиндиго. Здесь наблюдается полная корреляция с потерей растворимости обоих полимеров в концентрированной серной кислоте: если в продуктах нагревания политиоиндиго частичная растворимость сохраняется до 400° и растворимые продукты по данным ИК- и УФ-спектров представляют собой политиоиндиго, то полииндиго полностью теряет растворимость даже при 300°.

После нагревания на воздухе при 300° оба полимера совершенно нерастворимы. ИК-спектры обоих полимеров при термоокислительной деструкции изменяются значительно радикальней, чем при чисто термическом процессе (рис. 5, б, в). При температурах 300–370° в спектрах продуктов деструкции полииндиго появляется полоса при 1740 cm^{-1} и резко усиливается полоса при 1700 cm^{-1} ; при более высоких температурах эти полосы и полоса $\nu_{\text{C=O}}$ индиго при 1620 cm^{-1} сливаются в одну полосу при 1750 cm^{-1} . Даже кратковременное нагревание на воздухе при 457° приводит к полному изменению спектра полииндиго. В спектрах продуктов термоокислительной деструкции политиоиндиго присутствует одна интенсивная полоса в области валентных колебаний карбонильной группы (1665 cm^{-1}). При высоких температурах деструкции все полосы спектра полииндиго и политиоиндиго, сохраняющиеся до 360°, исчезают (кроме указанных полос карбонилов) и появляются полосы при 1140 cm^{-1} (в спектре политиоиндиго) и при 1300 и 1140–1160 cm^{-1} (в спектре полииндиго). Как видно из рис. 5, б, последние две полосы появляются лишь при большой продолжительности нагревания. В области валентных колебаний NH- и OH-групп обращает внимание уменьшение интенсивности полосы поглощения свободных имингрупп при термической деструкции и на ранних стадиях термоокислительной деструкции полииндиго и появление поглощения в обла-

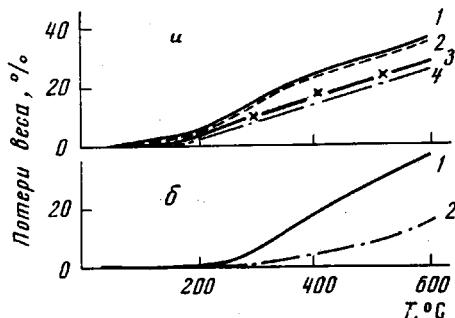


Рис. 1. Кривые ТГА полииндиго (а) и политиоиндиго (б) в вакууме:
а — $M=1070$ (1), 1400 (2), 3200 (3) и 3600 (4); б:
1 — $[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0,083$; 2 — 0,23 д.л./г

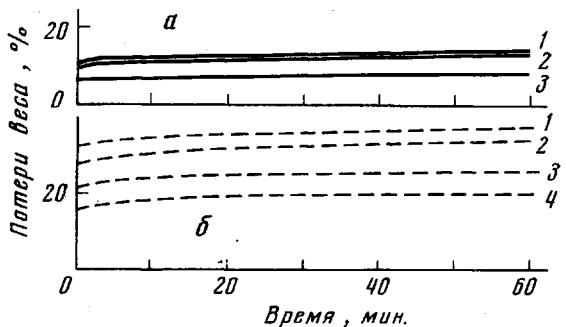


Рис. 2. Кривые потери веса при нагревании в изотермических условиях в вакууме полининдиго (а) и политиониндиго (б):

а: 1 — 406, 2 — 369, 3 — 311°; б: 1 — 529, 2 — 507, 3 — 445, 4 — 396°

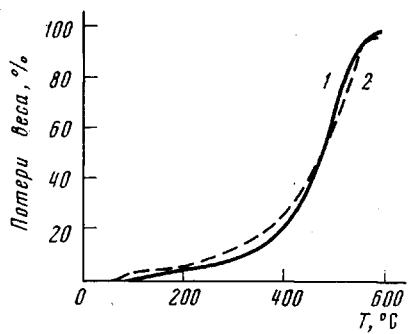


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ТГА полининдиго (1) и политиониндиго (2) при нагревании на воздухе

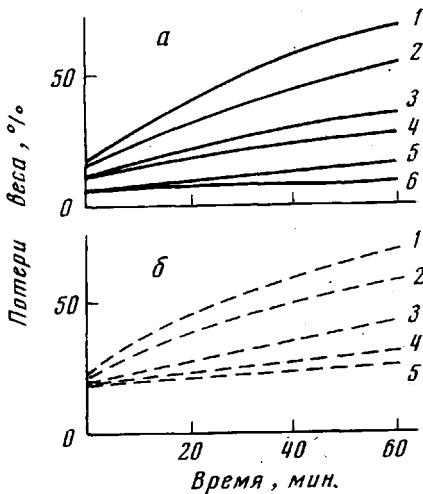


Рис. 4

Рис. 4. Кривые потери веса полининдиго (а) и политиониндиго (б) в изотермических условиях на воздухе:

а: 1 — 455, 2 — 434, 3 — 410, 4 — 388, 5 — 355, 6 — 305°; б: 1 — 457, 2 — 435, 3 — 407, 4 — 391, 5 — 378°

сти частот больше 3500 cm^{-1} при изотермическом нагревании на воздухе обоих полимеров выше 400°.

В ходе термической и термоокислительной деструкции полимеры теряют гетероатомы циклов (таблица). Термоокислительный распад сопровождается увеличением содержания кислорода и уменьшением содержания углерода в остатке; содержание водорода при этом несколько увеличивается. При термической деструкции содержание углерода и водорода в остатке возрастает *.

Изменение макроструктуры продуктов термической деструкции политиониндиго проходит через максимум кристалличности. Исходный полимер дает одно кольцо на дифрактомограмме ($\text{Cr } K_{\alpha}$). Межплоскостное расстояние

* Продукты термической и термоокислительной деструкции, как и исходные полимеры, равновесно сорбируют атмосферную влагу, однако способность у них понижена до 4–6% влаги от веса полимера, по сравнению с 7–8 и 15% для исходных политиониндиго и полининдиго соответственно.

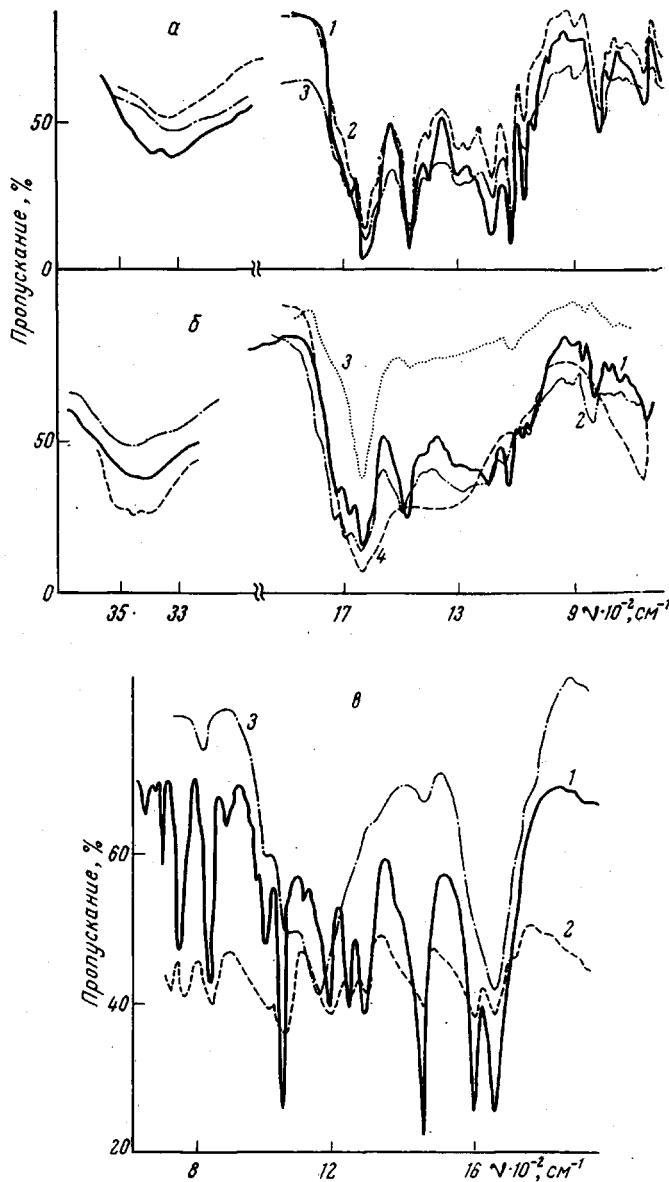


Рис. 5. Изменение ИК-спектров полииндиго (а, б) и политиоиндиго (в) при нагревании в различных условиях:

а — в вакууме; 1 — исходный образец; 2 — 1 час при 369°; 3 — 1 час при 406°; б: 1 — 1 час при 308°; 2 — 1 час при 355°; 3 — 10 мин при 457°; 4 — 1 час при 457°; в: 1 — спектр исходного полимера, сохраняющийся неизменным до 400° в вакууме; 2, 3 — спектры полимера, прогретого при 422° в вакууме и при 378° на воздухе соответственно

(3,32 Å), соответствующее этому кольцу, равно межплоскостному расстоянию наиболее интенсивного кольца на дебаеграмме тиоиндиго (3,31 Å).

При использовании облучения меди на рентгенограммах полииндигоидов можно наблюдать еще одно очень слабое аморфное кольцо, отвечающее межплоскостному расстоянию меньше 3 Å. С повышением температуры деструкции аморфное гало приобретает все более отчетливый характер, причем на рентгенограмме появляются новые кольца. Наиболее четкие кристаллические рентгенограммы получены у образцов политиоиндиго, прогретых при 328—445°; рентгенограммы продуктов пиролиза при 328—

400° по числу и положению колец полностью идентичны, но размытость колец уменьшается с повышением температуры. Рентгенограммы продуктов изотермической обработки выше 450° указывают на их значительную аморфизацию, и продукт термолиза при 529° дает лишь одно аморфное гало. На всех рентгенограммах наиболее интенсивное кольцо отвечает межплоскостному расстоянию 3,32–3,35 Å.

Нагревание в вакууме при 300–350° образцов полииндиго ведет к изменению межплоскостного расстояния, определяющего наличие аморфного гало на рентгенограммах полииндиго, с 3,35 до 3,45 Å с одновременным уменьшением размеров кристаллитов в ~2,5 раза. При увеличении температуры прогревания структура продуктов деструкции, оставаясь аморфной, обнаруживает тенденцию к большему упорядочению; при этом положение основного кольца практически не меняется. Экстремального изменения кристалличности в этом случае не наблюдали, и рентгенограмма продукта после 600° не отличается существенно от рентгенограммы исходного полимера.

По величинам σ и E_a изученные полимеры являются типичными органическими полупроводниками. Существенно, что оба полимера показывают в общем одинаковый ход зависимости $\lg \sigma$ и E_a от температуры предварительного прогревания в вакууме: при относительно низких температурах (до 300–350°) (рис. 6) энергия активации проводимости и электросопротивление ρ растут и только при более высоких температурах наступает обычное для всех органических полупроводников падение E_a и ρ (для полииндиго эта область, очевидно, лежит выше 350° и в наших опытах еще не достигнута).

Указанное ухудшение электрических свойств на начальной стадии нагревания наблюдали ранее и для ряда других полимеров [2, 3]. Его объясняли либо разрушением решетки молекулярных кристаллов [3], либо процессами упорядочения (криSTALLизации), приводящими к созданию более плотной упаковки за счет выхода сопряженных систем из копланарности [4]. В нашем случае ухудшение электрических свойств сопровождается некоторым увеличением упорядоченности полимеров, что согласуется со вторым объяснением. Увеличение числа групп, связанных межмолекулярными водородными связями, показывают и ИК-спектры пиролизатов при 300–350°.

Причиной лучших электрических свойств полииндиго в области относительно низких температур (до 300°) являются более интенсивные межмолекулярные взаимодействия в нем по сравнению с политионидиго, о которых свидетельствуют более быстрая потеря растворимости и увеличение фона в ИК-спектрах. Кроме того, известно, что NH-группы в общей цепи сопряжения повышают электропроводность по сравнению с группами $-S-$, $-O-$, $-CH_2-$ [1]. Поскольку термостабильность политионидиго несколько ниже (рис. 1), чем у полииндиго, то выше 300° его электрические свойства становятся лучше, чем у полииндиго, для которого E_a и ρ возрастают еще и при 350°. Возможно, значительную роль играет и изменение молекулярной структуры политионидиго: удаление слабых связей (например, $-S-S-$, вероятно, образующихся в процессе синтеза [5]) улучшает межмолекулярное взаимодействие, которое при дальнейшем повышении

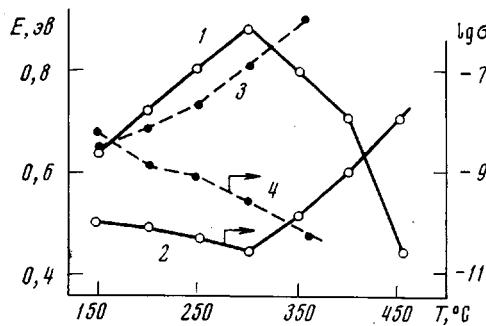


Рис. 6. Изменение энергии активации проводимости (1, 3) полииндиго и удельной электропроводности (2, 4) в зависимости от температуры прогревания:

1, 2 — политионидиго; 3, 4 — полииндиго. $\lg \sigma$ измерена при 200 (2) и 150° (4)

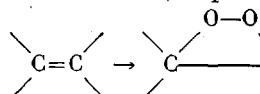
прогревания в вакууме: при относительно низких температурах (до 300–350°) (рис. 6) энергия активации проводимости и электросопротивление ρ растут и только при более высоких температурах наступает обычное для всех органических полупроводников падение E_a и ρ (для полииндиго эта область, очевидно, лежит выше 350° и в наших опытах еще не достигнута).

Указанное ухудшение электрических свойств на начальной стадии нагревания наблюдали ранее и для ряда других полимеров [2, 3]. Его объясняли либо разрушением решетки молекулярных кристаллов [3], либо процессами упорядочения (криSTALLизации), приводящими к созданию более плотной упаковки за счет выхода сопряженных систем из копланарности [4]. В нашем случае ухудшение электрических свойств сопровождается некоторым увеличением упорядоченности полимеров, что согласуется со вторым объяснением. Увеличение числа групп, связанных межмолекулярными водородными связями, показывают и ИК-спектры пиролизатов при 300–350°.

Причиной лучших электрических свойств полииндиго в области относительно низких температур (до 300°) являются более интенсивные межмолекулярные взаимодействия в нем по сравнению с политионидиго, о которых свидетельствуют более быстрая потеря растворимости и увеличение фона в ИК-спектрах. Кроме того, известно, что NH-группы в общей цепи сопряжения повышают электропроводность по сравнению с группами $-S-$, $-O-$, $-CH_2-$ [1]. Поскольку термостабильность политионидиго несколько ниже (рис. 1), чем у полииндиго, то выше 300° его электрические свойства становятся лучше, чем у полииндиго, для которого E_a и ρ возрастают еще и при 350°. Возможно, значительную роль играет и изменение молекулярной структуры политионидиго: удаление слабых связей (например, $-S-S-$, вероятно, образующихся в процессе синтеза [5]) улучшает межмолекулярное взаимодействие, которое при дальнейшем повышении

температуры прогревания облегчает образование обширных сопряженных областей.

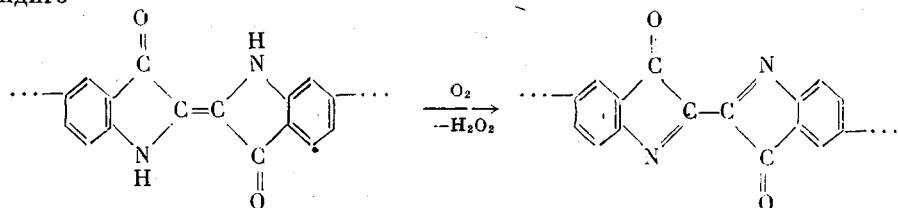
Увеличение межплоскостного расстояния и уменьшение интенсивности поглощения свободных иминогрупп в спектре полииндиго, как показано ранее [6], можно объяснить взаимной переориентацией более коротких вследствие деструкции макромолекул. Окисление основной цепи обоих полимеров протекает по центральной двойной связи с образованием кетогруппы



в результате образуются

изатиновые и тионафтенхиноновые группы у полииндиго и политиоиндиго соответственно. В [7] доказано соответствие полос при 1700 cm^{-1} валентным колебаниям β -карбонила концевой изатиновой группы в полииндиго. Сделанный вывод находится в соответствии с современными представлениями о роли перекрестного центрального хромофора индигоидов в их резонансной стабилизации [8].

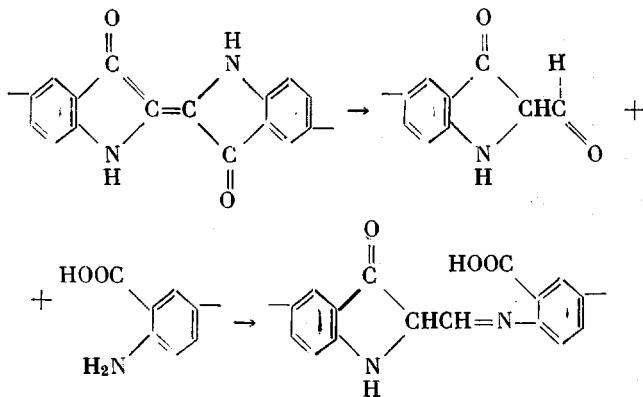
Рост полосы при 1740 cm^{-1} в спектрах остатков после окислительной деструкции при относительно низких температурах указывает на параллельное дегидрирование полииндиго с образованием звеньев полидегидроиндиго



Дегидрированием полииндиго PbO_2 мы получили полимер, содержащий звенья дегидроиндиго [9]. Этот полимер давал новую по сравнению со спектром полииндиго полосу поглощения в ИК-спектре при 1737 cm^{-1} . Сравнением со спектрами смесей индиго и дегидроиндиго, полученного по Кальбу [10], показано, что эта полоса отвечает валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ дегидроиндигоидных звеньев. Химическим доказательством этого является исчезновение полосы при 1737 cm^{-1} при действии гидрохинона (эфирный раствор) на такой полимер. При этом сохраняются полосы концевых β - $\text{C}=\text{O}$ -групп изатина при 1700 cm^{-1} , а характеристическая вязкость полимера остается практически равной вязкости исходного образца, взятого для дегидрирования. Гидрохинон, со своей стороны, окисляется в *n*-бензохинон (полностью подтверждается классический опыт [10], указывающий на высокий окислительно-восстановительный потенциал дегидроиндиго и, соответственно, аналогичных ему звеньев в полимере). Методом, аналогичным изложенному в [7, 8], с помощью модельной смеси индиго — дегидроиндиго определено число дегидрозвеньев в полимере. Максимально достигнутое соотношение звеньев дегидроиндиго: индиго при действии PbO_2 на полимер равно 0,7. Наряду с деструкцией и дегидрированием идет сшивание макромолекул полииндигоидов, возможно, в областях локального переноса заряда, постулированных в [6], причем в полииндиго вследствие более быстрого сшивания макромолекул процесс кристаллизации затруднен. Большая уязвимость концевых групп полииндигоидов к обоим видам деструкции вызвана меньшей резонансной стабилизацией изатиновых и тионафтенхиноновых групп по сравнению с основными звеньями и тем, что концевые группы, по-видимому, не участвуют в локальных образованиях, детально изученных в [6]. Возможно, взаимодействие имино- и карбонильных групп в полииндиго за счет водородной связи определяет их большую скорость сшивания. На глубоких стадиях окислительной деструкции образуются карбоксильные (поглощение в ИК-спектрах выше 3500 cm^{-1} , плечи при 1720 cm^{-1} у полос карбони-

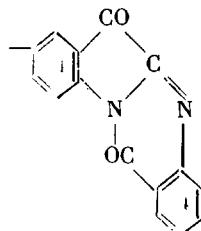
лов, полоса при 1300 см^{-1}) и ароматические сложноэфирные (1140 – 1160 и 1300 см^{-1}) группы; в политиоиндиго полоса при 1140 см^{-1} определяется поглощением сульфоновых групп и продуктов расщепления тионафтенхиноновых концевых групп.

Повышение содержания водорода в продуктах термоокислительной деструкции свидетельствует о частичном гидролизе полимеров с образованием из полииндиго карбоксильных, амино- и альдегидных групп, которые в условиях деструкции могут образовывать звенья типа хризаниловской кислоты [11]



Гидролиз дегидроиндигоидных звеньев, как и окисление, приводит к образованию новых концевых изатиновых групп [10]. Гидролиз политиоиндиго идет с меньшей скоростью и по значительно более сложной схеме [8, 11].

Возможные разнообразные превращения аминогрупп, изатинового, тионафтенхинонового циклов и других групп первичных продуктов термоокислительной деструкции могут приводить к образованию самых разнообразных структур. Можно полагать, что при деструкции на воздухе должны образовываться и структуры типа [12]



При термической деструкции гидролиз не играет существенной роли.

Полииндиго и политиоиндиго к настоящему моменту проявили себя как красители с высоким коэффициентом мольной экстинкции [7], как эффективные стабилизаторы полиамидных волокон против термоокислительной деструкции [13]. Знание процессов, протекающих в этих полимерах при термических воздействиях, позволит повысить их эффективность и длительность эксплуатации, а также расширить области их применения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дулов, Успехи химии, 35, 1853, 1966.
2. H. Pohl, D. Opp, J. Phys. Chem., 66, 2121, 1962.
3. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1910.

4. Б. Э. Давыдов, Я. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.
5. А. Н. Зеленецкий, А. А. Берлин, Авт. свид. 265449, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 10.
6. А. Н. Зеленецкий, Л. С. Любченко, М. Я. Кушнерев, А. А. Берлин, Ж. структ. химии, 13, 50, 1972.
7. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, Высокомолек. соед., A10, 2089, 1968.
8. А. Н. Зеленецкий, Диссертация, 1970.
9. А. Н. Зеленецкий, А. А. Берлин, Авт. свид. 401690, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 41.
10. L. Kalb, Ber., 42, 3642, 3685, 1909.
11. В. И. Минаев, Химия индиго и индигоидных красителей, Госхимиздат, 1934.
12. P. Friedläder, N. Roschdestwensky, Ber., 48, 1841, 1915.
13. А. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Б. А. Багикьян, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1971, № 6, 19.