

4. P. Sigwalt, J. Polymer Sci., 52, 15, 1961.
5. A. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. А. Бырдина, В. В. Лапытко, Авт. свид. 600149, 1976; Бюлл. изобретений, 1978, № 12, 101.
6. Сб. Синтез органических препаратов, под ред. Б. А. Казанского, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 565.
7. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынькин, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., А13, 2734, 1971.
9. А. М. Гиндик, А. Б. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.

УДК 541.64:543.422.4

## ИНФРАКРАСНЫЙ ДИХРОИЗМ В ПОЛИИМИДАХ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АМИДОКИСЛОТНЫХ ЗВЕНЬЕВ

*Красовский А. Н., Калниньш К. К., Жоров Б. С.*

Для полииimidов характерно содержание небольших количеств амидокислотных звеньев (в промышленных образцах до 6–8%) [1], влияние которых на физические и термомеханические свойства полииimidных материалов еще недостаточно изучено. Настоящая работа касается одной из

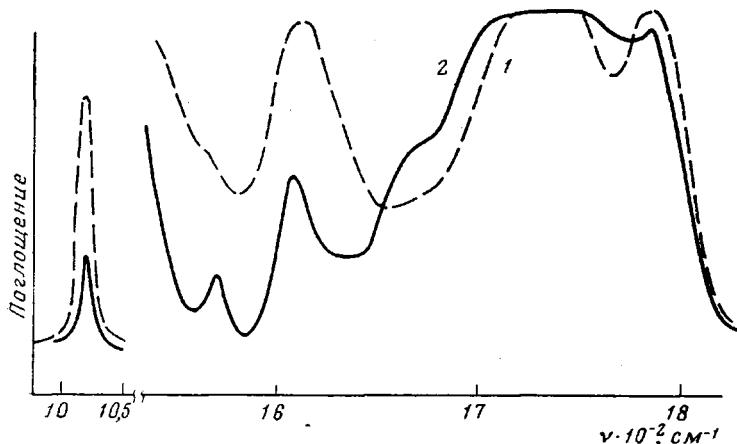


Рис. 1. ИК-спектр одноосноориентированной пленки ПИ ( $v=2$ ) в поляризованном свете: электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен (2) направлению вытяжки

сторон этой проблемы, а именно конформационного поведения амидокислотных звеньев при ориентационной вытяжке полимера. В отличие от растворов низкомолекулярных соединений, где основным фактором, контролирующим конформационное равновесие, является температура, для полимеров в блочном состоянии необходимо рассматривать ряд дополнительных факторов, например таких, как предыстория образца (температура обработки, механическая нагрузка). С этой точки зрения изучение замороженных структур в полимерах полезно не только для понимания процесса ориентации макроцепи, но и дает некоторое представление о состоянии дефектных структур.

В данной работе изучены пленки промышленных образцов полииимида на основе пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира толщиной 20–30  $\mu\text{m}$ , подвергнутые одноосной вытяжке при  $380^\circ$  со скоростью 250  $\text{мм}/\text{мин}$ . ИК-спектры

регистрировали на спектрофотометре PE-621, ориентированные пленки полимида (ПИ) фиксировали в кюветном отделении прибора под углами 90 и 45° к падающему излучению [2]. Теоретические расчеты конформационных возможностей амидокислотного фрагмента макроцепи проводили по методу атом-атом-потенциалов (универсальная программа описана в работе [3]) на ЭВМ.

Основные полосы поглощения ПИ обладают заметным дихроизмом.

Например, колебания имидного цикла  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{C=C}$  для достаточно хорошо ориентированных образцов имеют дипольные моменты перехода, лежащие в плоскости цикла, и составляют 27 и 35° с осью вытяжки [4] в предположении совершенной осевой ориентации. Для исследуемых в настоящей работе образцов оказалось удобным регистрировать ориентацию макроцепей ПИ по полосам поглощения  $1015 \text{ см}^{-1}$  (характеристичное по форме и по частоте колебание  $\beta_{CCN}$  *пара*-замещенных бензольных ядер) [5] и  $1597 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$  *пара*-замещенных бензольных ядер). Как следует из рис. 1, указанные полосы являются параллельными, причем заранее можно предположить, что оба вектора дипольного момента перехода находятся в плоскости замещенных бензольных ядер. Амидокислотные включения  $\text{HOOC}-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-$  характеризуются наиболее интенсивными полоса-

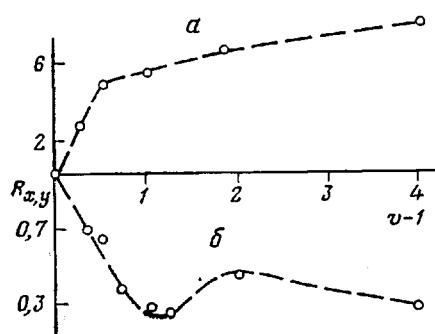


Рис. 2

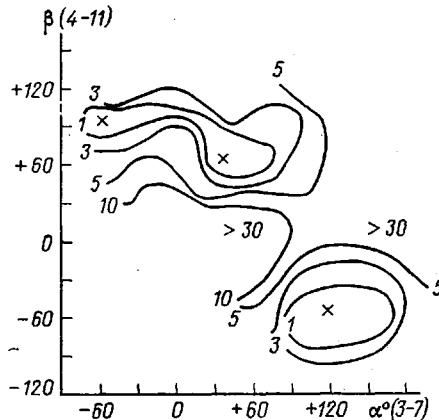


Рис. 3

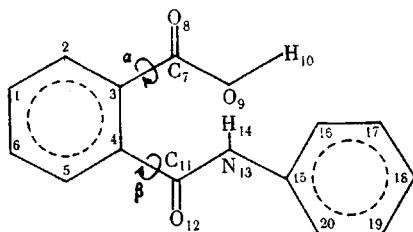
Рис. 2. Зависимости дихроичного отношения  $R_{x,y}$  для полос поглощения  $1015 \text{ см}^{-1}$  (а) и  $1660 \text{ см}^{-1}$  (б) от степени вытяжки образца

Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии молекулы ФК в координатах  $\alpha$ ,  $\beta$ . Изопотенциалы проведены через 1, 3, 5, 10 ккал/моль

ми спектра  $1660$  и  $1545 \text{ см}^{-1}$  [1], которые при содержании таких структур в количестве 8–10% и менее представляются единственными возможными для регистрации.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость дихроичного отношения для полос  $1015 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta_{CCN}$ ) и  $1597 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ) от степени вытяжки образца. Характер кривой указывает на то, что уже при умеренных степенях вытяжки полимерные молекулы достаточно хорошо ориентированы, причем угол между дипольным моментом перехода колебания  $\beta_{CCN}$  и осью вытяжки образца в предположении осевой ориентации составляет  $14$ – $18^\circ$  (по данным рентгеноструктурного анализа  $24^\circ$  [6]). Ориентация звеньев основной цепи сопровождается упорядочением амидокислотных включений, однако, как следует из зависимости рис. 2, б, при некотором значении  $v-1$  дихроичное отношение  $R$  достигает минимальной величины. В точке минимума угол переходного момента с осью вытяжки составляет  $75$ – $80^\circ$ . Что касается полосы поглощения  $1545 \text{ см}^{-1}$ , то ее дихроичное отношение практически не зависит от степени вытяжки и составляет величину, близкую к единице.

Аномальный ход кривой  $R$  ( $1660 \text{ см}^{-1}$ ) может быть обусловлен изменением направления  $M_{\text{co}, \text{NH}}$  по ориентации образца, т. е. конформационными переходами в фрагменте цепи



Предварительное рассмотрение амидокислотного фрагмента или его модели — фталаниловой кислоты (ФК) — показывает, что дополнительные оси вращения  $C_3—C_7$ ,  $C_7—O_8$ ,  $C_4—C_{11}$  и  $C_{11—N_{13}}$  увеличивают вероятность появления неплоских структур, конформационные переходы между которыми могут быть ответственны за аномальный ход кривой  $R$ .

Для оценки конформационных возможностей молекулы ФК выполнены расчеты внутренней энергии, при этом величины барьеров вращения вокруг связей  $C_3—C_7(\alpha)$ ,  $C_7—O_8$ ,  $C_4—C_{11}(\beta)$ ,  $C_{11—N_{13}}$  и  $N_{13—C_{15}}$  были приняты равными соответственно 3, 7, 3, 15 и 4 ккал/моль. Конформационная энергия молекулы ФК рассчитывалась с учетом невалентных [7] и электростатических [8] взаимодействий; для торсионной составляющей был принят потенциал вида  $U=U_0/2(1-\cos 2\phi)$ , энергия деформации валентных углов была принята равной 30 ккал/рад. При оптимизации энергии варьировали все торсионные и валентные углы при атомах  $C_7$ ,  $O_8$ ,  $C_{11}$  и  $N_{13}$ . Минимизированная конформационная карта в координатах  $\alpha$ ,  $\beta$  представлена на рис. 3. Каждому из трех близких по величине минимумов энергии на конформационной карте соответствуют только неплоские структуры ( $\alpha=45^\circ$ ,  $\beta=60^\circ$ ,  $\alpha=120^\circ$ ,  $\beta=-60^\circ$  и  $\alpha=-30^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ , номенклатура IUPAC, 1970, [9]), для которых характерен выход карбонильных групп из плоскости орто-замещенного бензольного кольца вследствие невалентных взаимодействий. Следует указать на некомпланарность двух плоских группировок  $—CO—NH—$  и  $—C_6H_5$ ; во всех рассматриваемых случаях торсионный угол  $C_{15—N_{13}}$  составляет  $60—40^\circ$ . В аналогичной структуре поли-пара-бензамида указанный торсионный угол принимает значение  $30^\circ$  [10]. Рассчитанные валентные углы для оптимальных конформаций также находятся в разумных пределах, например  $C_3—C_7—O_8=121^\circ$ ,  $C_{11—N_{13}}—H_{14}=120,5^\circ$ .

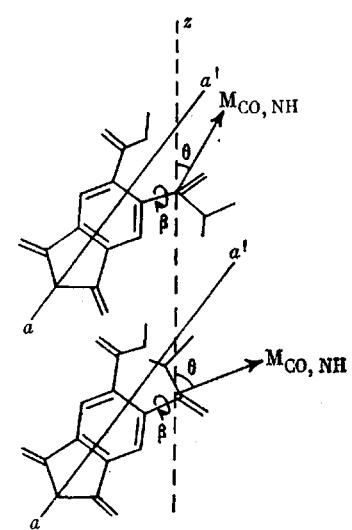


Рис. 4. Схематическое изображение аримидного фрагмента ПИ и амидокислотного включения в двух различных конформациях;  $aa'$  — ось аримидного фрагмента,  $z$  — направление вытяжки образца

Экспериментальным обоснованием проведенного выше расчета могут служить данные об ориентации  $M_{\text{co}, \text{NH}}$  относительно оси вытяжки. Решение этого вопроса облегчается тем обстоятельством, что аримидные фрагменты в растянутых образцах ПИ имеют преимущественно плоскостную ориентацию [4]. Такой результат был получен в предположении о компланарности моментов перехода колебаний  $1720$  и  $720 \text{ см}^{-1}$  и плоскости аримидного цикла. Тогда ориентация  $M_{\text{co}, \text{NH}}$  будет определяться углом  $\theta$  и торсионным углом  $\beta$  (рис. 4). Составляющие  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  вектора  $M_{\text{co}, \text{NH}}$

114

**Распределение переходного момента  $M_{CO, NH}$  по направлениям координатных осей**

Степень вытяжки образца $v$	Переходный момент $M_{CO, NH}$			Степень вытяжки образца $v$	Переходный момент $M_{CO, NH}$		
	$n_x$	$n_y$	$n_z$		$n_x$	$n_y$	$n_z$
1,17	0,32	0,41	0,27	2,0	0,06	0,63	0,31
1,5	0,24	0,41	0,35	5,0	0,19	0,63	0,18
1,7	0,32	0,56	0,12				

пропорциональны соответствующим интенсивностям поглощения  $A_x$ ,  $A_y$  и  $A_z$  (три главные оси эллипсоида интенсивности) и могут быть вычислены по формулам [4]

$$\begin{aligned} n_x &= R_{x, y} / (R_{x, y} + R_{z, y} + 1), \\ n_y &= n_x / R_{x, y}, \quad n_z = R_{z, y} / R_{x, y} \cdot n_x, \\ R_{z, y} &= 2R_{45^\circ, y} - R_{x, y} \end{aligned}$$

Как следует из таблицы, составляющая  $n_x$  скачкообразно изменяется при  $v=2$ , а при  $v=5$  распределение ортов  $M_{CO, NH}$  носит симметрично-осевой характер ( $n_x=n_z$ ), причем во всех случаях наибольший вклад в  $M_{CO, NH}$  вносит составляющая  $n_y$ . При вариации степени вытяжки от 2 до 5 вектор  $M_{CO, NH}$  поворачивается в пространстве на  $40^\circ$ . Если принять, что положение амидных фрагментов ПИ незначительно меняется со степенью вытяжки образца в интервале  $v=2-5$  и, следовательно, положение оси  $C_4-C_{11}$  сохраняется постоянным, то, как нетрудно показать, изменение торсионного угла  $\Delta\beta$  составляет  $60 \pm 10^\circ$ . Найденной величине  $\Delta\beta$  может отвечать конформационный переход  $\alpha=60^\circ$ ,  $\beta=60^\circ \rightarrow \alpha=-60^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$  ( $\Delta\beta=30^\circ$ ), причем существенно, что энергетический барьер такого перехода по величине мал и составляет 1–3 ккал/моль (рис. 4). Отметим, что подобные конформационные переходы с инверсией дихроизма найдены для полипептидов [2].

Важно подчеркнуть, что положение полосы  $\nu_{CO, NH}$  в ИК-спектре ПИ практически не зависит от степени вытяжки и поляризации падающего света и составляет  $1660 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ . Возможный эффект смещения полосы  $\nu_{CO, NH}$  из-за вращения группировки  $-CONH-$  вокруг оси  $C_4-C_{11}$ , по-видимому, маскируется неоднородным уширением  $\nu_{CO, NH}$  в полимере и погрешностью разделения полос.

Таким образом, проведенное исследование позволило связать аномальный ход  $R$  с одним из трех возможных конформационных переходов в амидокислотном включении в основную цепь ПИ. Для получения более детальной информации о состоянии амидокислотных звеньев необходимо повысить точность измерения дихроичного отношения, что в принципе возможно [11], но представляется весьма сложным для слабой полосы поглощения  $1660 \text{ см}^{-1}$ .

В заключение авторы благодарят М. И. Бессонова и Л. А. Лайуса за предоставленные полимерные образцы, а также выражают глубокую признательность Л. Н. Петрову за помощь в проведении эксперимента.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Красовский, Н. Г. Антонов, М. М. Котон, К. К. Калниш, В. В. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A21, № 3, 1979.
2. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
3. Б. С. Жоров, Автометрия, 1, 23, 1975.
4. Л. А. Лайус, Высокомолек. соед., A16, 2101, 1974.

5. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 306.
  6. Е. Т. Могдалев, Высокомолек. соед., Б20, 132, 1978.
  7. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
  8. J. Del Re, J. Chem. Soc., 11, 1958.
  9. IUPAC-IUB, Commission Biochemical Nomenclature, 1970, Biochemistry, 9, 3471, 1970.
  10. K. Tashiro, M. Kobaychi, H. Tadokoro, Macromolecules, 40, 413, 1977.
  11. J.-F. Jansson, I. V. Vannas, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 2103, 1977.
- 

УДК 541.64:542.61

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОДНОСТАДИЙНОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛОВ

*Раскина А. Б., Окромчедидзе Н. П., Волохина А. В.,  
Левитес Л. М.*

Одними из наиболее перспективных термостойких волокон являются волокна на основе полиарилен-1,3,4-оксадиазолов (ПОД). Благодаря своим высоким физико-механическим и термомеханическим показателям эти волокна нашли применение в различных областях техники: для фильтрации горячих газов в производствах черной и цветной металлургии, электроизоляции проводов, работающих в условиях высоких температур, для производства резинотехнических изделий и т. д. Широкое развитие этого вида волокон стало возможным благодаря разработке одностадийного способа получения ПОД.

Одностадийная циклизация представляет собой новый и сравнительно малоизученный способ получения ПОД. Применение его для синтеза ароматических ПОД было ограничено, поскольку переработка полимеров в изделия на стадии конечного продукта была затруднена вследствие их нерастворимости в органических растворителях. ПОД растворяются только в сильных кислотах (концентрированная серная кислота и олеум, хлорсульфоновая (ХСК) и полифосфорная кислоты (ПФК)). Эти вещества, обладая хорошей растворяющей способностью и высокой температурой разложения, являются хорошими циклизирующими и конденсирующими агентами. Нельзя не отметить в то же время, что каждая из них в отдельности имеет и недостатки. При проведении реакции (см. уравнение (I)) в олеуме трудно поддерживать постоянную концентрацию  $\text{SO}_3$  вследствие его летучести; ПФК, являясь высоковязкой жидкостью, затрудняет равномерное перемешивание реакционных смесей. ХСК вызывает сильную коррозию аппаратуры. Определяющими при выборе наиболее эффективного растворителя являются их основные характеристики — конденсирующая и циклизующая способность. С этой целью были сняты кинетические зависимости логарифмической вязкости и степени циклизации полимеров, получаемых в этих растворителях. При этом во всех случаях выход полимера соответствовал теоретическому. Степень циклизации оценивали методом электронной спектроскопии в УФ-области [1], для чего через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробы, используемые также для параллельного анализа на измерение логарифмической вязкости. Полученные данные представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что наиболее эффективным является олеум с концентрацией свободного  $\text{SO}_3$ , равной 25%, в котором полимер циклизуется практически полностью (на 97–98%) уже за 20 мин. Эти данные находятся в соответствии с работой [2]. ХСК не-