

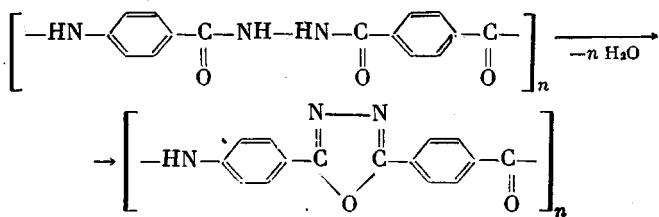
УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ
ПОЛИАМИДОГИДРАЗИДОВ**

*Берестинева Г. Л., Русанов А. Л., Бронштейн Л. М.,
Марихин В. А., Мясникова Л. П., Жиздюк Б. И.,
Чеголая А. С., Коршак В. В.*

Методом рентгеновской дифракции в больших углах проведено исследование формирования кристаллической структуры в ориентированных образцах полиамидогидразидов и полиамидо-1,3,4-оксадиазолов.

Известно, что при термических воздействиях в отсутствие растворителя полиамидогидразиды (ПАГ) в определенном интервале температур претерпевают термическую внутримолекулярную полициклизацию, приводящую к образованию полиамидо-1,3,4-оксадиазолов (ПАОД) [1, 2]



Проведенное нами ранее изучение закономерностей этой реакции показало, что степень превращения зависит от температуры реакции, при этом достижение степени циклизации, близкой к количественной, наблюдается лишь при проведении реакции в температурной области размягчения целевого ПАОД [2]. Однако поскольку в этом же температурном интервале в полимерном реагенте, согласно работе [3], могут происходить определенные структурные превращения, представлялось целесообразным рассмотреть характер этих превращений в условиях проведения химической реакции.

Цель настоящей работы — исследование процесса формирования структуры в ПАОД, образующихся при термической внутримолекулярной поликлоконденсации ПАГ, а также влияния условий проведения этой реакции на структурные характеристики ПАГ и ПАОД.

Синтез ПАГ проводили в N,N-диметилапетамиде с нейтрализацией окисью этилена [4]; $[\eta]=0,614 \text{ м}^{-3}/\text{кг}$. Волокно получали методом мокрого формования в воду, пленки — упариванием реакционного раствора, затем экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета в течение 2 сут и сушили 10 ч при 150° в вакууме 266–399 Па. Степень циклизации определяли с помощью реакционной газовой хроматографии по методике работы [5].

С целью выявления наиболее подробной информации о характере перестроек структуры, происходящих в образцах ПАГ, исследования проводили на ориентированных волокнах и пленках, при этом ориентацию осуществляли при различных температурах. Термообработку таких ориентированных образцов проводили в различных режимах, варьируя как соотношение между температурой реакции термической внутримолекулярной поликлоконденсации и температурой вытяжки, так и последовательность этих операций. Кристаллическую структуру волокон изучали методом рентгеновской дифракции в больших углах. Съемку фотопрентгенограмм осу-

Рис. 1. Схема рентгенограммы исходного волокна ПАГ: 1 – 2,0; 2 – 2,7; 3 – 7,4; 4 – 4,3 Å

Рис. 2. Схемы рентгенограмм термовытянутых ПАГ-волокон с $T_b=260$ (а, в) и 320° (б); $\lambda=1,3$ (а, б) и 1,5 (в): 1 – 2,1 (0014); 2 – 2,9 (0010); 3 – 3,6 (008); 4 – 7,4 (004); 5 – 4,3 (200, 110); 6 – 3,2 (210); 7 – 2,4 (310, 020); 8 – 4,1 (007); 9 – 4,8 Å (006)

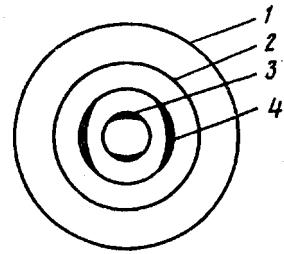


Рис. 1

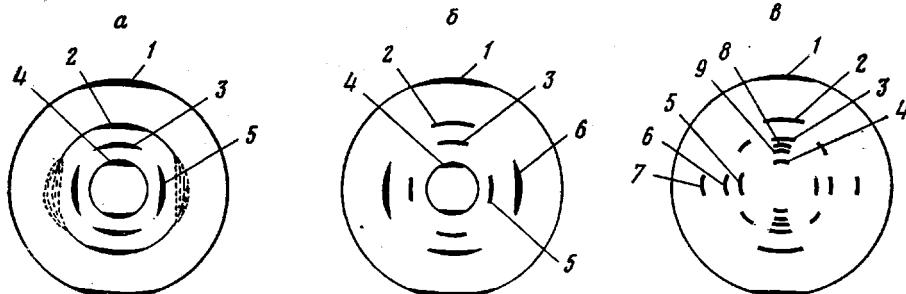


Рис. 2

ществляли на плоскую пленку РТ-1 на установке ДРОН-1 на трубке с $Cu K\alpha$ -излучением и никелевым фильтром. Образцы готовили в виде волокон и пленок, наклеенных на плоскую рамку.

На рис. 1 представлена схема большеугловой рентгенограммы свежесформованного волокна ПАГ (ось волокна вертикальна). Рентгенограммы в работе не приведены, поскольку некоторые рентгеновские рефлексы характеризуются малой интенсивностью. На рентгенограмме свежесформованного волокна видны два рефлекса: узкий меридиональный рефлекс, соответствующий периоду идентичности $7,4 \text{ \AA}$ (согласно работе [3], этот рефлекс – отражение от плоскостей (004) орто-ромбической элементарной ячейки ПАГ с $a=8,5 \text{ \AA}$, $b=4,9 \text{ \AA}$ и $c=29,69 \text{ \AA}$), и размытый экваториальный рефлекс с $d=4,3 \text{ \AA}$, представляющий собой наложение отражений от плоскостей (200) и (110), параллельных молекулярным цепям. Азимутальное распределение интенсивности этого рефлекса свидетельствуют о том, что молекулярные цепи в волокнах свежесформованного ПАГ в заметной степени ориентированы вдоль оси волокна, однако степень ориентации не слишком высока; кроме того, отсутствует боковая упорядоченность макромолекул.

Ориентационная вытяжка исходного ПАГ приводит к существенному изменению рентгенодифракционной картины. На рис. 2 представлены схемы рентгенограмм волокон, вытянутых при различных температурах и до различных степеней вытяжки (1,3–1,5). Все полученные рентгенограммы представляют собой рентгенограммы так называемого жидкокристаллического типа, т. е. содержат большое количество четких рефлексов на меридиане и диффузные рефлексы на экваторе. Меридиональные рефлексы представляют собой различные порядки отражения от плоскостей, соответствующих повторяющемуся звену цепи макромолекулы в $29,69 \text{ \AA}$ [3].

На основании анализа рентгенодифракционных картин от ориентированных волокон можно заключить, что наиболее упорядоченное расположение длинноцепных молекул ПАГ оси волокна можно достичь, растягивая волокно исходного ПАГ в 1,5 раза при 260° , т. е. в температурной области размягчения ПАГ [2]. Причем при этой температуре, как было показано ранее [2], образование 1,3,4-оксадиазольных циклов крайне незначительно. Растяжение ПАГ при температурах, близких к темпе-

туре размягчения целевого ПАОД ($\sim 320^\circ$), уже сопровождается некоторым превращением звеньев ПАГ в ПАОД, т. е. в условиях термической вытяжки происходит формирование полимера разнозвенной структуры. Согласно работе [2], в этих условиях реализуется степень циклизации 25 %. Однако на рентгенограмме волокна ПАГ, вытянутого при 320° (рис. 2, б), не наблюдается никаких дополнительных рефлексов, отличных от рефлексов ПАГ. Поскольку кристаллические структуры ПАГ и ПАОД различны, можно предположить, что превращение ПАГ в ПАОД, как и в случае термической внутримолекулярной циклизации полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы [6], начинается в аморфных областях и не затрагивает кристаллическую структуру ПАГ.

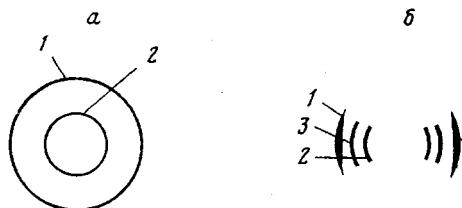


Рис. 3. Схемы рентгенограмм пленки ПАОД, зациклованной при 330° (а), и волокна ПАОД, полученного из исходного ПАГ при 315° (б): 1 – 3,4 (ПАОД); 2 – 5,7 (ПАОД); 3 – 4,3 Å (ПАГ)

Важно было выяснить, при каких условиях ориентационной вытяжки возможно получать из исходного волокна ПАГ-волокно со степенью циклизации, близкой к количественной, но с сохранением высокой степени ориентации макромолекул вдоль оси волокна, что гарантировало бы конечному продукту хорошие эксплуатационные свойства.

Рассмотрим прежде всего рентгенограмму неориентированной пленки ПАОД (рис. 3, а), степень циклизации которой близка к 100%-ной (циклизацию осуществляли согласно работе [2] при температуре 330° , лежащей в области размягчения целевого ПАОД). Эта рентгенограмма содержит два кольцевых рефлекса, отвечающих периодам идентичности 3,4 и 5,7 Å; рефлексы, характерные для кристаллической структуры ПАГ, в рентгенограмме отсутствуют.

Поскольку до сих пор работа по расшифровке рефлексов и определению типа элементарной ячейки для ПАОД не проведена, мы не можем идентифицировать плоскости, от которых наблюдаются отражения в рентгенограммах этого полимера. Поскольку при изучении рентгенограмм ориентированных волокон, характеризующихся степенью циклизации, близкой к 100%, регистрировали наличие только экваториальных рефлексов с той же периодичностью, можно считать, что рефлексы, соответствующие периодам $d=3,4$ и $5,7$ Å, представляют собой отражения от неких плоскостей, параллельным макромолекулам ПАОД. Для рентгенограмм полимерных пленок с высокой степенью циклизации и наличием высокоориентированной структуры характерны малая азимутальная протяженность рефлексов ПАОД и полное отсутствие рефлексов исходного ПАГ.

Схемы рентгенограмм волокон, полученных в различных условиях, приведены на рис. 4. Рентгенограмма волокна ПАОД, полученного при циклизации исходного ПАГ при 330° , а затем вытянутого при той же температуре (рис. 4, а), содержит экваториальные рефлексы, присущие только ПАОД (степень циклизации близка к 100%). Однако ориентация макромолекулярных цепей вдоль направления растяжения невелика, о чем свидетельствует значительная протяженность рефлексов в азимутальном направлении. Если сначала подвергнуть волокно ПАГ вытяжке при 260° (рис. 2, а), а лишь затем осуществить реакцию полициклоанденсации при невысокой температуре (280°) с тем, чтобы попытаться сохранить достигнутую ориентацию, то рентгенограмма такого волокна имеет уже существенно иной вид (рис. 4, б). Азимутальная протяженность рефлексов ПАОД гораздо меньше, чем в предыдущем случае, при

в этом наблюдается незначительное расщепление рефлекса с $d=5,7 \text{ \AA}$; наряду с этим в рентгенограмме присутствует довольно сильный рефлекс от ПАГ с $d=4,3 \text{ \AA}$, что обусловлено невысокой степенью конверсии (65%) этого полимера, реализуемой при $T_p=280^\circ$. Проведение реакции внутримолекулярной полициклизации на этом же образце, но при более высокой температуре (315°) позволяет получать более однородное по химической структуре волокно со степенью циклизации ~85% (рефлексы исходного ПАГ в его рентгенограмме слабы (рис. 4, *в*)), однако, как следует из анализа полученных рентгенограмм, увеличение температуры реакции по сравнению с температурой вытяжки приводит к уменьшению степени ориентации.

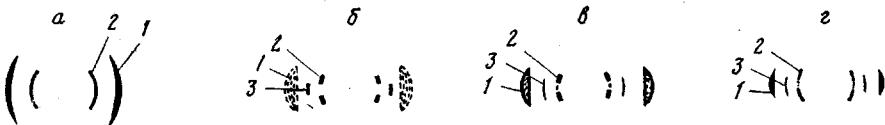


Рис. 4. Схемы рентгенограмм ПАОД волокон, полученных в разных условиях: *а* – исходный ПАГ, ПАОД при $T_p=330^\circ$ и вытяжка до $\lambda=1,3$ *б* – ПАГ с $T_b=260^\circ$, ПАОД при $T_p=280^\circ$; *в* – ПАГ с $T_b=260^\circ$, ПАОД при $T_p=315^\circ$; *г* – ПАГ с $T_b=320^\circ$, ПАОД при $T_p=315^\circ$; 1 – 3,4 (ПАОД); 2 – 5,7 (ПАОД); 3 – 4,3 Å (ПАГ)

Сближение температурных режимов вытяжки ($T_b=320^\circ$) и термической внутримолекулярной полициклоцендесации ($T_p=315^\circ$) позволяет получить волокно с более совершенной химической структурой и с сохранением в большей степени ориентированной структуры, что, по-видимому, связано с уменьшением влияния релаксационных процессов, протекающих при проведении реакции полициклоцендесации при высокой температуре.

Таким образом, полученные результаты сравнительного изучения структурно-химических превращений в ориентированных образцах ПАГ в процессе реакции термической внутримолекулярной полициклизации позволили проследить процесс формирования структуры на разных этапах реакции и обосновать оптимальные режимы проведения таких реакций, обеспечивающие реализацию в целевом ПАОД высокой степени циклизации, т. е. низкую разнозвенность при сохранении высокоориентированной кристаллической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Preston J., Black W. B., Hofferbert J. Macromolec. Sci. A, 1973, v. 7, № 1, p. 45.
2. Бронштейн Л. М., Коршак В. В., Берестенева Г. Л., Русанов А. Л., Кронгауз Е. С., Жиздюк Б. И., Чеголя А. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 443.
3. Miller R. R. J. Macromolec. Sci. A, 1973, v. 7, № 1, p. 183.
4. Бронштейн Л. М., Прозоров Л. В., Жиздюк Б. И., Коршак В. В., Русанов А. Л., Кронгауз Е. С., Кленин В. Б., Чеголя А. С. В кн.: II Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1977, т. 1, с. 82.
5. Коршак В. В., Берестенева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 710.
6. Астафьев С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978. 170 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
14.IV.1982

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS DURING THERMAL INTRAMOLECULAR CYCLODEHYDRATION OF POLYAMIDOHYDROAZIDES

Berestneva G. L., Rusanov A. L., Bronstein L. M.,
Marikhin V. A., Myasnikova E. P., Zhizdruk B. I.,
Chegolya A. S., Korshak V. V.

Summary

The formation of crystalline structure in oriented samples of polyamidohydroazides and polyamido-1,3,4-oxadiazoles was investigated by means of X-ray diffraction at wide angles.