

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII

1986

№ 12

УДК 541.64:543.422.4

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ СВЯЗИ

Кольцов А. И., Михайлова Н. В., Грибанов А. В., Котон М. М., Жукова Т. И., Бобашева А. С., Хейнмаа И. А., Липпмаа Э. Т.

Методами ИК-спектроскопии и ЯМР высокого разрешения в твердом теле изучено раскрытие двойных и тройных связей, содержащихся в диаминных фрагментах некоторых ароматических полиимидов при 20–400°. Расход двойных и тройных связей при прогревании начинается одновременно и протекает синхронно более чем на 80–95 %. Небольшое количество тройных связей остается даже при 400°.

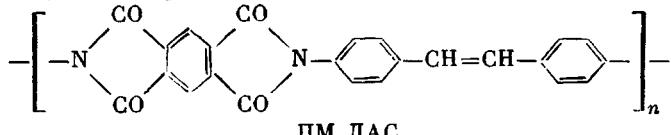
Ароматические ПИ, обладающие высокой термостойкостью и другими ценными свойствами, имеют большое научное и практическое значение. Поэтому несомненный интерес представляют исследования модификации их свойств с целью расширения областей применения. Одним из путей достижения этой цели является включение в полимерную цепь активных групп, при изменении условий, в частности при повышении температуры, вступающих в химические реакции.

В исследуемые здесь полимеры включены двойные  $-C=C-$  или тройные  $-C\equiv C-$ -связи. Задача работы – изучение реакций, протекающих при раскрытии двойных и тройных связей в процессе нагревания твердых полимеров, а также структур, возникающих в результате этих реакций.

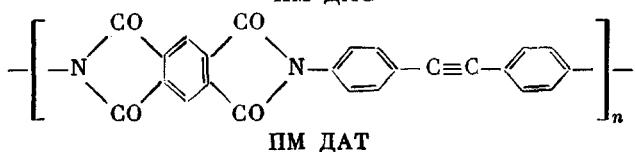
Ароматические полиамиидокислоты (ПАК) и ПИ являются обычно некристаллическими, нерастворимыми и неплавкими объектами. Это определяет трудности их исследования, поскольку оказываются неинформативными такие мощные методы исследования кристаллов и растворов, как дифракционные методы и обычный метод ЯМР высокого разрешения. В настоящей работе использованы ИК-спектры поглощения и спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле, применимые для различных агрегатных состояний объектов.

Объектами исследования служили ПИ на основе пиromеллитового диангидрида и диаминов, содержащих двойную и тройную связь: 4,4'-диаминостильбена (ДАС) и 4,4'-диаминотолана (ДАТ) [4], 3,3'-(1-бутен-3-инилен)дианизлина [2], содержащего ениновую группировку (ДАЕ). Синтез ПИ проводили двухстадийным способом [3]. На первой стадии синтеза получали ПАК в растворе ДМФА. Циклизацию сформованных на стеклянной подложке пленок проводили при ступенчатом подъеме температуры в вакууме до 250°, химическую циклизацию пленок ПАК проводили аналогично тому, как описано в работе [3]. ПИ получали методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе [4] или методом низкотемпературной химической имидизации [5].

Строение изученных ароматических ПИ представлено следующими формулами:



ПМ ДАС



ПМ ДАТ

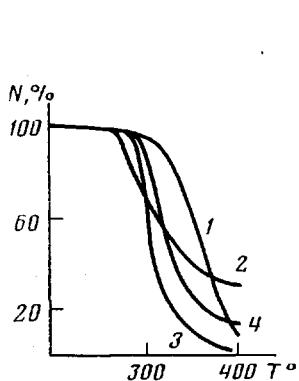


Рис. 1

Рис. 1. Изменение содержания  $N$  двойных связей в ПМ ДАС (1) и ПМ ДАЕ (3), тройных связей в ПМ ДАТ (2) и ПМ ДАЕ (4)

Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  порошков ПМ ДАЕ, прогретых по 30 мин при 250 (1), 320 (2) и 350° (3). Отнесение сигналов дано на рисунке

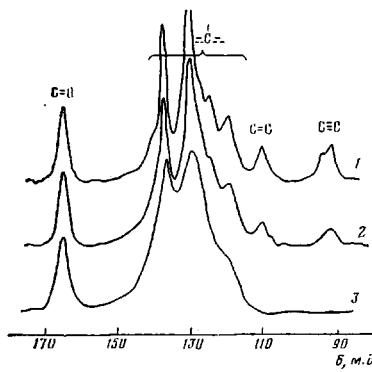
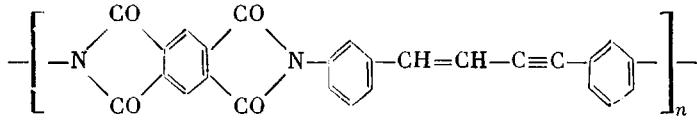


Рис. 2



ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах UR-10 и «Перкин – Эльмер-580». Спектры ЯМР сняты на спектрометре СХР-200; условия записи спектров: скорость вращения образца 4 кГц, количество накоплений от 400 до 1000. Образцы полимеров прогревали по 30 мин при каждой заданной температуре, спектры записывали при комнатной температуре.

Сравнение ИК-спектров ПИ, имеющих одинаковую диангидридную составляющую и различающихся строением диаминного фрагмента, позволяет сделать отнесение некоторых полос поглощения к колебаниям соответствующих групп (с привлечением литературных данных [6]). Для дальнейшего рассмотрения выбраны полосы, приведенные в таблице. По полосам поглощения, относящимся к имидному циклу, изучили имидизацию исходных ПАК при их термообработке. Процесс циклообразования в данных полимерах одинаков и практически завершается при 250°.

Реакцию раскрытия тройных и двойных связей в полученных разными способами ПИ исследовали по изменению интенсивностей полос 2220–2200 см<sup>-1</sup> (C≡C) и 970–950 см<sup>-1</sup> (CH при двойной связи). Полоса погло-

#### Отнесение некоторых полос поглощения в ИК-спектрах ПМ ДАС, ПМ ДАТ, ПМ ДАЕ

Полоса поглощения (см <sup>-1</sup> ) в спектрах			Отнесение
ПМ ДАС	ПМ ДАТ	ПМ ДАЕ	
—	2200	2220	C≡C
1780	1780	1780	C=O в имидном цикле
1600 (слабая)	1600 (слабая)	1580–1600 (средние)	Бензольные кольца
1520	1520	—	<i>n</i> -Дизамещенные бензольные кольца
—	—	1480	<i>m</i> -Дизамещенные бензольные кольца
1380	1380	1380	C–N в имидном цикле
—	—	1260	C–C
1020	1020	—	CH в <i>n</i> -дизамещенных бензольных кольцах
—	—	1010	CH в <i>m</i> -дизамещенных бензольных кольцах
970	—	950	CH при двойной связи, в <i>транс</i> -положении
—	—	790	<i>m</i> -Дизамещенные бензольные кольца
725	725	725	Имидная
—	—	690	<i>m</i> -Дизамещенные бензольные кольца

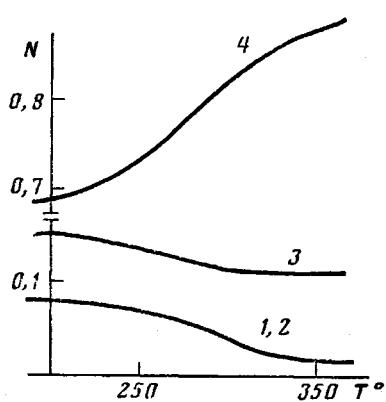


Рис. 3

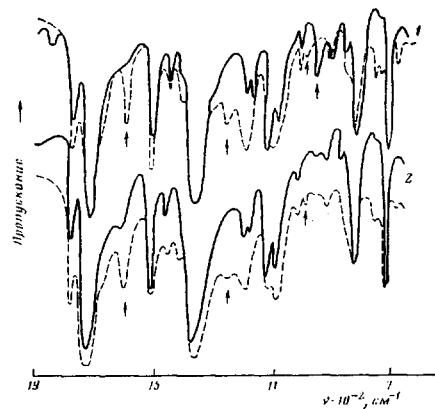


Рис. 4

Рис. 3. Относительное содержание  $N$  атомов углерода в различных группах прогретого ПМ ДАЕ 1 —  $\text{C}=\text{C}-$ , 2 —  $\text{C}\equiv\text{C}-$ , 3 —  $\text{C}=\text{O}$ , 4 —  $=\text{C}=$

Рис. 4. Спектры пленок ПМ ДАС (1) и ПМ ДАТ (2), прогретых при 250 (сплошные линии) и 380° (штриховые)

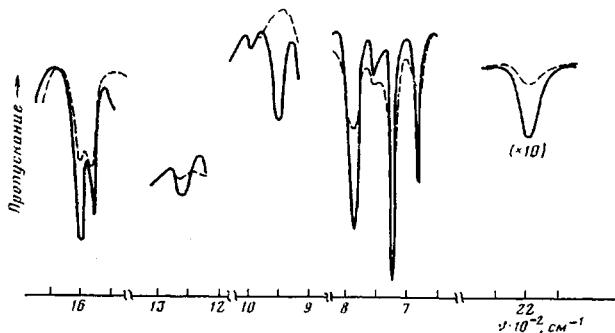


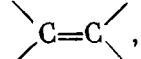
Рис. 5. ИК-спектры пленки ПМ ДАЕ, прогретой при 250 (сплошные линии) и 380° (штриховые)

щения  $-\text{C}=\text{C}-$ -связей очень слабая, для регистрации ее изменения использовали увеличенный по ординате масштаб записи спектра. Полосы  $970 \text{ см}^{-1}$  (ПМ ДАС) и  $950 \text{ см}^{-1}$  (ПМ ДАЕ) — сильные. Для удобства рассмотрения интенсивности полос в исходных полимерах приняли за 100% и следили за их убылью при термообработке образцов.

Рис. 1 (кривые 1, 2) показывает убыль двойных и тройных связей в термически заимидизованных ПМ ДАС (в диаминном фрагменте имеются только двойные связи) и в ПМ ДАТ (в диаминном фрагменте — только тройные связи) при увеличении температуры прогревания. Тройные связи в ПМ ДАТ начинают раскрываться раньше, чем двойные связи в ПМ ДАС, но при высокой температуре тройных связей сохраняется больше. Изменение содержания двойных и тройных связей при прогревании ПМ ДАЕ (в диаминном фрагменте присутствуют и двойные и тройные связи), полученного разными способами имидизации, представлено на рис. 1 (кривые 3, 4). Как видно, раскрытие двойных и тройных связей во всех случаях начинается в одной области температур ( $>250^\circ$ ), но двойные связи убывают быстрее. В конечном счете при высокой температуре ( $380—400^\circ$ ) тройных связей сохраняется в разных образцах 5—20% от исходного количества, в то время как двойных связей почти не остается.

Термообработанные образцы (порошки) ПМ ДАЕ, полученного высокотемпературной поликонденсацией, были изучены методом ЯМР высокого разрешения в твердом теле. На рис. 2 представлены спектры ЯМР, а на рис. 3 — относительное содержание различных углеродсодержащих групп в образцах, прогретых при разных температурах. Эти данные получены из соответствующих сигналов ЯМР, отнесение которых не пред-

ставляет существенных трудностей [7]. Спектры ЯМР указывают на приблизительно синхронное раскрытие двойных и тройных связей в ПМ ДАЕ (рис. 3), причем как двойные, так и тройные связи в данном образце оказываются в основном израсходованными. Синхронность их расходования обусловлена, возможно, тем, что обе реакции начинаются лишь при достижении определенной степени размягчения твердого полимера при нагревании.

В ИК-спектрах ПМ ДАТ и ПМ ДАС (рис. 4) наряду с убылью полос 970 и 2200 см<sup>-1</sup> появляются полосы 1260 см<sup>-1</sup> (C—C-связи), 990 см<sup>-1</sup> , увеличивается поглощение в области 1600 см<sup>-1</sup> (сопряженные двойные связи). В спектре ПМ ДАЕ (рис. 5) также появляется полоса 990 см<sup>-1</sup>, кроме того, уменьшаются по интенсивности полосы 1260 см<sup>-1</sup> (связь C—C в диаминном фрагменте) 690 и 790 см<sup>-1</sup> (*m*-дизамещенные бензольные кольца), в области 1580—1600 см<sup>-1</sup> происходит перераспределение интенсивностей полос.

Спектры ЯМР прогретых образцов ПМ ДАЕ свидетельствуют об увеличении содержания конденсированных ароматических структур (рис. 3), а также о некотором снижении концентрации карбонильных групп. Наблюдается также незначительное увеличение поглощения в области алифатических (насыщенных) групп.

Таким образом, спектроскопические данные указывают на то, что в процессе термообработки исследованных полимеров происходит практически полное раскрытие двойных связей, раскрытие тройных связей (на 80—95%), появление в ПМ ДАЕ конденсированных ароматических структур. Полученные результаты согласуются с предположениями, высказанными в работах [8] и [9] о возникновении при прогревании подобных полимеров полициклических ароматических структур и структур с тройными связями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Жукова Т. И., Калинина И. В., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 10, с. 723.
2. Reinhardt B. A., Arnold F. E. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 83.
3. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, с. 61, 80.
4. Коршак В. В., Виноградова С. Е., Выгодский Я. С., Павлова С. А., Бойко Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 10, с. 2267.
5. Bateman J., Cordon D. A. Pat. 3856752 (USA), 1975.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983.
8. Reinhardt B. A., Arnold F. E. J. Appl. Polymer. Sci., 1981, v. 26, № 8, p. 2679.
9. Reinhardt B. A., Arnold F. E. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 2, p. 271.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5.V.1985

#### SPECTROSCOPIC STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF AROMATIC POLYIMIDES CONTAINING DOUBLE AND TRIPLE CARBON-CARBON BONDS

Kol'tsov A. I., Mikhailova N. V., Gribanov A. V., Koton M. M.,  
Zhul'ova T. I., Bobasheva A. S., Kheinmaa I. A., Lippmaa E. T.

#### Summary

The opening of double and triple bonds in diamine fragments of some aromatic polyimides has been studied in the 20-400° range using IR-spectroscopy and high resolution NMR in the solid methods. The consumption of double and triple bonds during heating begins simultaneously and proceeds in step up to 80-95%. The small amount of triple bonds remains yet after heating up to 400°.