

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 1, с. 137 - 142

УДК 541.64:547.315.539.199

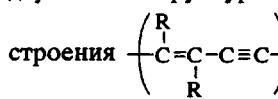
### О МЕХАНИЗМАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНФИГУРАЦИИ ПОЛИАМИДНЫХ ЦЕПЕЙ<sup>1</sup>

© 1995 г. Г. Н. Герасимов, С. М. Фомин, Е. Л. Попова, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 05.01.94 г.

Синтезированы новые полиамиды, содержащие диацетиленовые группировки в основной цепи, и исследован процесс термической полимеризации диацетиленовых групп. Установлено образование двух типов структур полидиацетиленов, содержащих полимерные цепи одинакового химического

строения  , но различной конфигурации и степени сопряжения связей. Предполагается, что одна из таких структур образуется в результате реакции в микрокристаллитах с дальшим порядком в расположении диацетиленовых фрагментов, другая – в аморфных областях, где дальний порядок отсутствует, а свободный объем увеличен.

Кристаллические диацетилены способны полимеризоваться при нагревании, УФ- или  $\gamma$ -облучении с образованием высокоупорядоченных полидиацетиленов с сопряженными связями [1 - 3]. Кроме того, опубликовано значительное число работ, посвященных синтезу диацетиленсодержащих полимеров, в которых диацетиленовые группировки включены в полимерные цепи в виде заместителей или фрагментов основной цепи [4, 5]. При нагревании или под действием излучения происходит цепная реакция сшивки диацетиленовых группировок с образованием трехмерных сетчатых структур, причем реакция, судя по полученным данным, обусловлена существованием в полимерной матрице кристаллических диацетиленовых агрегатов [6]. Внимание к этим системам вызвано в значительной степени практическими соображениями: диацетиленсодержащие полимеры перспективны как высокочувствительные фото- и электронные резисты, а также

как материалы для безусадочного формирования изделий, поскольку сшивка диацетиленовых групп сопровождается очень малым изменением объема.

Однако диацетиленсодержащие полимеры различного типа представляют большой интерес и для теории твердофазной полимеризации вообще и диацетиленовых соединений в частности. Исследование полимеризации диацетиленовых группировок, включенных в цепи полимерных матриц различной структуры, дает новый важный материал для выяснения влияния связей реагирующих группировок с матрицей на процесс полимеризации и состояние растущих цепей. В данном случае определяющую роль играют связи диацетиленового фрагмента в полимерной цепи. В недавней работе [7] на примере полимеризации диацетиленовых групп в кристаллических олигомерах показано, что влияние матрицы на полимеризацию резко возрастает с уменьшением длины гибких метиленовых фрагментов, разделяющих диацетиленовые группы. В данной работе синтезированы и исследованы новые

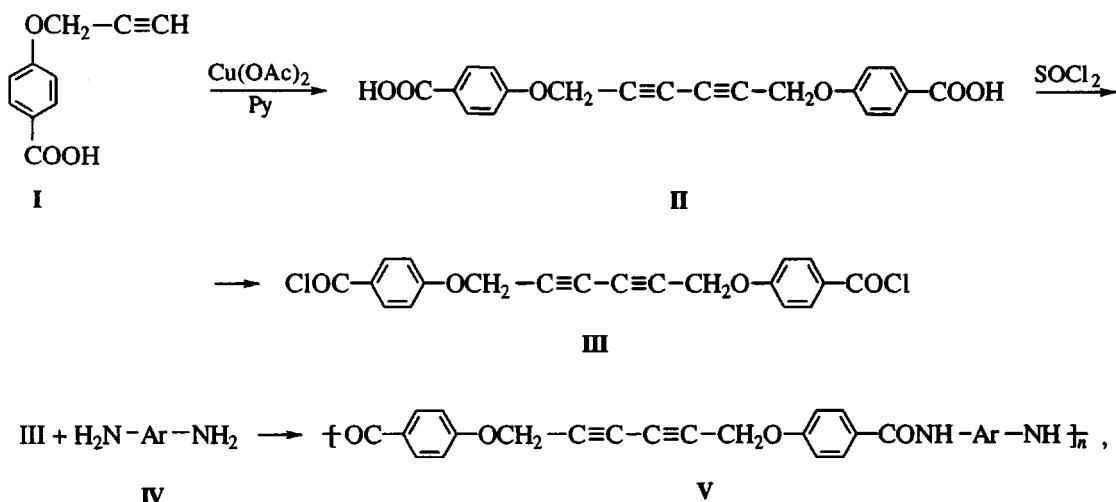
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4649).

полиамиды, в которых жесткие (лишенные внутреннего вращения) группировки ароматического амида соединены с диацетиленовыми фрагментами только единичными гибкими оксиметиленовыми спейсерами  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ; получены полимеры с различным расположением заместителей в ароматическом кольце (*мета*- и *пара*-замещенные структуры); определены особенности возникающих полидиацетиленовых структур, а также исследована структура полимеров, возникающих

при полимеризации 2,4-гексадииндиола в твердом состоянии и в растворе. Результаты исследования сопоставлены с данными для полиамидных матриц и на этом основании предложена схема полимеризации в указанных матрицах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили по схеме



где Ar = (Va) и (Vb).

N-Метилпирролидон (МП) и пиридин перегоняли над  $\text{CaH}_2$ , (4-пропаргилокси)бензойную кислоту I получали в соответствии с методикой [8].

**1,6-Бис-((4-карбонилокси)фенокси)гекса-2,4-дин (II).** К смеси 250 мл пиридина и 250 мл изопропанола прибавляли 8.58 г (0.106 моля) соединения I и 41.99 г (0.210 моля) моногидрата ацетата двухвалентной меди, реакционную смесь перемешивали при 50 - 60°C в течение 10 ч и затем выливали в разбавленную соляную кислоту, осадок отфильтровывали, промывали водой, концентрированной HCl и снова водой до нейтральной реакции. Сырой продукт использовали на следующей стадии без очистки. Чистое соединение II получали гидролизом хлорангидрида III в смеси МП-вода. Выход 88% (сырой продукт),  $t_{\text{разл}} = 270^\circ\text{C}$  (ДСК).

Найдено, %:	C 68.03	H 3.93
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$		
вычислено, %:	C 68.57	H 4.02

**1,6-Бис-((4-хлоркарбонил)фенокси)гекса-2,4-дин (III).** Смесь 6.72 г (19.2 моля) дикислоты II, тионилхлорида (10 мл) и хлороформа (100 мл) кипятили с обратным холодильником 4 ч. Растворитель удаляли в вакууме и остаток перекристали-

зовывали из хлороформа. Выход 63%,  $t_{\text{пл}} = 170^\circ\text{C}$  (ДСК).

Найдено, %:	C 63.03	H 3.00	Cl 18.99
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$			
вычислено, %:	C 62.04	H 3.12	Cl 18.31

**Синтез полимеров Va и Vb.** К раствору *n*-фенилendiамина (1 ммоль) в 5 мл 2.5%-ного раствора LiCl в МП (Va) или к раствору *m*-фенилendiамина (1 ммоль) в 5 мл МП (Vb) в токе аргона прибавляли при 0°C и перемешивании 1 ммоль дихлорангидрида III в течение 15 мин. В обоих случаях образовывался прозрачный вязкий раствор. После 1.5 ч перемешивания растворы выливали в воду, полимеры отфильтровывали и сушили при умеренном нагревании в вакууме до постоянной массы. Выход в обоих случаях составлял более 95%. Va:  $\eta_{\text{пп}} = 1.04 \text{ дL/g}$  (в 0.5%-ном растворе смеси МП + 5%  $\text{CaCl}_2$  при 25°C). Vb:  $\eta_{\text{пп}} = 0.92 \text{ дL/g}$  (в 0.5%-ном растворе МП при 25°C).

Как и можно было ожидать, полимер Vb, имеющий *мета*-структуру полимерной цепи, был значительно лучше растворим, чем полимер Va, имеющий *пара*-структуру цепи. Полимер Vb растворялся в МП и при удалении растворителя об разовывал гибкие пленки. Полимер Va растворялся только в растворе солей МП. Из раствора полимер для опытов выделяли в виде порошка.

На приборе "Perkin-Elmer" (модель 183) методом ИК-спектроскопии исследовали синтезированные полимеры, спектры полимера Va снимали

в таблетках с КВг, Vб – в виде пленки (отлитой из МП). В ИК-спектрах имеется только одна полоса карбонильного поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  ("амидный карбонил"). Не наблюдалось полосы поглощения карбоксильного карбонила ( $1690\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на довольно высокую ММ синтезированных полимеров. В области тройных связей для полимеров Va и Vб характерны слабые полосы при  $2160$  и  $2260\text{ см}^{-1}$ , что служит свидетельством наличия в полимерах диацетиленовой группировки.

Спектры КР снимали с помощью раман-лазерного спектрофотометра U-1000 фирмы "Joben-Ivonve" с использованием в качестве возбуждающей линии  $\lambda = 5145\text{ \AA}$  Аг-лазера.

Термическое сшивание полимеров изучали методом ДСК на приборе ДСК-Д при скорости нагревания 8 град/мин. Все измерения проводили в атмосфере аргона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных на рис. 1 ДСК-термограмм видно, что потери массы при нагревании не превышают 2%, что исключает возможность деструкции полимеров. Полимеры Va и Vб изменяют свой цвет в процессе нагревания от розового до черного, что дает основание связать тепловыделение с экзотермической реакцией полимеризации диацетиленовых групп ( $150 - 270^\circ\text{C}$ ), приводящей к образованию глубокоокрашенных структур с сопряженными связями. Наличие двух пиков позволяет предполагать, что наряду с полимеризацией происходят вторичные превращения образовавшихся структур ( $250 - 270^\circ\text{C}$ ).

Протекающие термические реакции не дают возможности определить температуру стекловаления  $T_c$  исследуемых полимеров. Однако известно, что для полиамидов аналогичного строения она лежит в интервале  $150 - 300^\circ\text{C}$  [9], т.е. максимум тепловыделения на ДСК-термограмме, по-видимому, совпадает с областью, близкой к  $T_c$  рассматриваемых полиамидов.

О природе процессов, протекающих в исследуемых полиамидах при нагревании, можно судить по данным ИК- и КР-спектроскопии, приведенным на рис. 2. В ИК-спектре диацетиленовые группировки характеризуются слабой полосой поглощения асимметричных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2160\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, из-за нарушения симметрии группировки  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  в полимерной матрице в ИК-спектрах проявляется и очень слабая полоса симметричных колебаний при  $2260\text{ см}^{-1}$ . Интенсивная линия, соответствующая этим колебаниям, наблюдается в спектре КР. При нагревании полимеров в интервале  $170 - 240^\circ\text{C}$  в ИК-спектрах постепенно уменьшается интенсивность полос колебаний диацетиленовых групп и возникают новые полосы связей

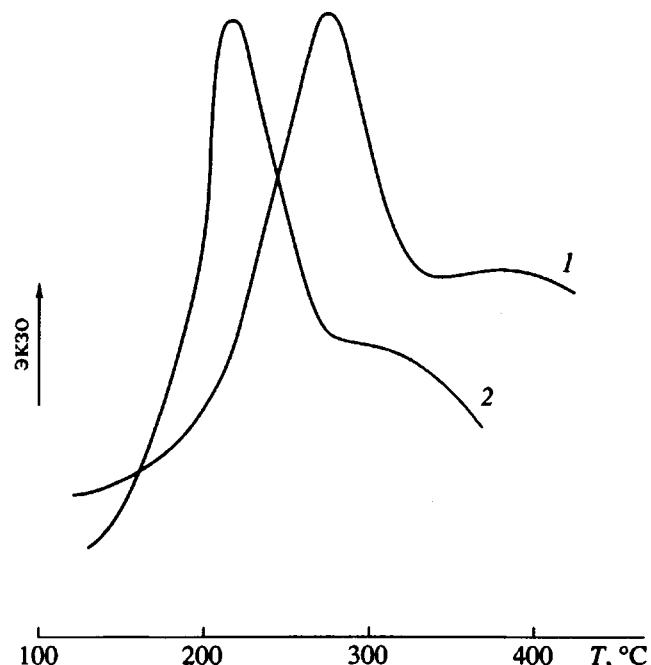


Рис. 1. Термограммы нагревания образцов полиамидов Va (1) и Vб (2).

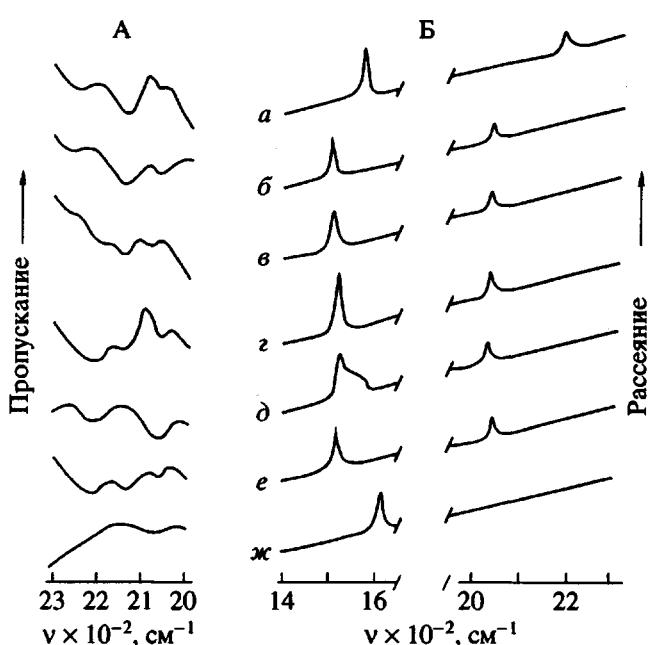


Рис. 2. ИК- (А) и КР-спектры (Б) полиамидов Vб (а - д, ж) и Va (е). а – исходный образец; б – после хранения при комнатной температуре в течение 1 месяца; в – нагрет до  $170^\circ\text{C}$  и выдержан 1 ч; г – нагрет до  $220^\circ\text{C}$  и выдержан 0.5 ч; д, е – нагреты до  $240^\circ\text{C}$  и ж – нагрет до  $330^\circ\text{C}$ .

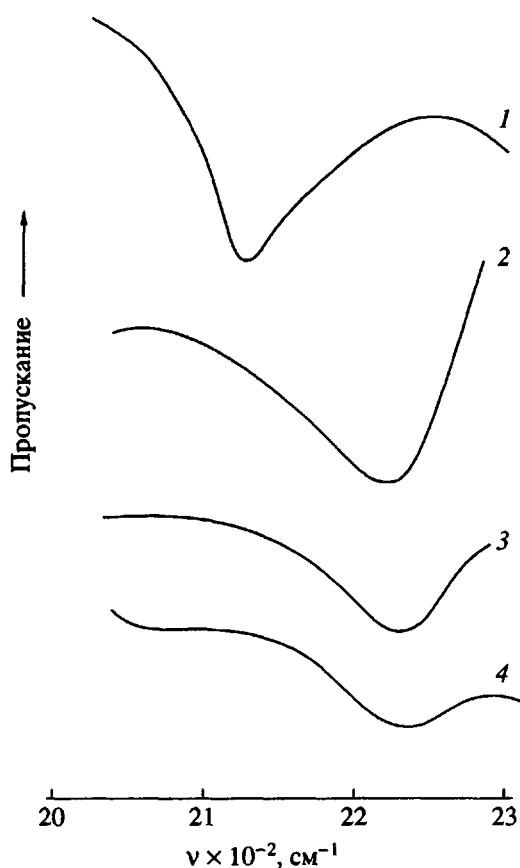


Рис. 3. ИК-спектры полимеров ГД, полученных при радиационной (1, 3) и термической (2, 4) полимеризации в твердой фазе (1, 2) и в диглиме (3, 4). 1 –  $D_{\gamma} = 50$  Мрад,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $T = 100^{\circ}\text{C}$ , 52 ч; 3 –  $D_{\gamma} = 40$  Мрад; 4 –  $T = 120^{\circ}\text{C}$ , 5.5 ч.

$\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2200$  и  $2100 - 2120 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2А). В КР-спектрах проявляются полосы колебаний двойных связей при  $1510 \text{ см}^{-1}$  и тройных связей при  $2110 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2Б), характеризующие полидиацетиленовые структуры  $-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ . Сопоставление данных ИК- и КР-спектроскопии приводит к выводу о том, что термические реакции в исследуемых полиамидах способствуют образованию двух полидиацетиленовых структур, лишь одна из которых проявляется в КР-спектрах. (Полосы двойных связей средней интенсивности в ИК-спектрах исследованных полиамидов нельзя обнаружить, поскольку они перекрываются сильными полосами ароматических циклов и амидных групп.) Можно было бы предполагать, что эти структуры характеризуют два типа присоединения: 1,4- $\left(-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\right)_n$  и 1,2- $\left(-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}\right)_n$ .

Для выяснения вопроса о характере возникающих полидиацетиленовых структур было проведено исследование полимеризации модельного

диацетиlena 2,4-гексадииндиола (ГД) в твердом состоянии и в растворе. В ИК-спектре полимера, полученного радиационной полимеризацией кристаллов ГД при  $298 \text{ K}$ , есть только одна полоса колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2120 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

Эта полоса характерна для тройных связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  в *транс*-структуре  $\left(-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\right)_n$ , образующихся

при полимеризации кристаллов ГД в соответствии со строением решетки в условиях, когда решетка является достаточно жесткой [1]. Однако полимеризация кристаллов ГД вблизи температуры плавления так же, как и полимеризация в растворе, дает полимер, в спектре которого единственная полоса колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  находится при  $2210 \text{ см}^{-1}$ . Расположение молекул в кристалле ГД [1] делает исключительно маловероятным возникновение структуры 1,2- в значительном количестве, тем более в качестве единственного продукта полимеризации. Изменение ИК-спектра полимера с повышением температуры реакции обусловлено, вероятнее всего, изменением конфигурации образующихся 1,4-цепей в связи с ослаблением межмолекулярных связей в решетке мономера. Полидиацетиленовые цепи отделяются от решетки, и их конфигурация приближается к конфигурации свободных полидиацетиленовых цепей, которые так же, как и полидиацетиленовые цепи, несколько скручены [10], так, что сопряжение связей нарушается и колебания связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  сдвигаются в более высокочастотную область. Аналогичные конфигурации цепей возникают и при полимеризации ГД в растворе.

Для рассмотрения вопроса о природе полидиацетиленовых структур, образующихся при термической полимеризации в исследуемых полимерных матрицах, существенно, что реакция медленно идет и при комнатной температуре, однако в этом случае образуются полидиацетиленовые фрагменты лишь одной структуры (рис. 2Б) (характеризуется в ИК-спектре полосой колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2100 \text{ см}^{-1}$ ). Эта реакция протекает при отсутствии подвижности полимерных цепей (ниже  $T_g$ ) аналогично полимеризации в кристаллических диацетиленах и свидетельствует о наличии в исследуемых полиамидных матрицах областей с необходимой для полимеризации упорядоченностью в расположении диацетиленовых фрагментов [2]. Образованию таких областей в данных матрицах так же, как и в ряде других твердых диацетиленов [3], способствует характерная для полиамидов система водородных связей [9]. Вторая структура полидиацетиленена (характеризуется в ИК-спектре полосой колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2210 \text{ см}^{-1}$ ) появляется лишь при высоких температурах (рис. 2). Для формирования этих структур необходима некоторая пере-

стройка полимерной матрицы, что при температурах ниже  $T_c$  требует преодоления высоких энергетических барьеров. Таким образом, две полосы, относящиеся к связям  $C\equiv C$  и наблюдаемые в спектре исследованных полиамидов после термической полимеризации диацетиленовых фрагментов, характеризуют скорее всего структуры, образующиеся в различных участках микронародной полиамидной матрицы: в монокристаллах с упорядоченным расположением диацетиленовых фрагментов в виде пачек, аналогичных мономерным заготовкам в кристаллах ГД, и в других диацетиленовых кристаллах [3], а также в ряде диацетиленсодержащих полимеров [4] и в областях, где такая упорядоченность отсутствует. Возможно, что это области с ближним порядком в расположении диацетиленовых групп и необходимыми для реакции в сильно вязкой матрице контактами между группами – звеньями полиамидных цепей, но при отсутствии дальнего порядка расположения, например паракристаллические области [11].

В спектрах КР в отличие от ИК-спектров при использовании в данной работе методике фиксируются только полидиацетиленовые структуры, образующиеся в кристаллах и имеющие протяженные участки так называемого сплошного сопряжения связей [10]. Эти структуры поглощают свет в области длин волн, близких к длине волны возбуждающего излучения лазера ( $5145 \text{ \AA}$ ), поэтому линии, относящиеся к связям  $C=C$  и  $C\equiv C$  сопряженных цепей, резонансно усилены [3]. Как видно из электронных спектров (рис. 4), доля таких структур мала: в основном образуются разупорядоченные полидиацетиленовые структуры в сочетании с короткими участками сплошного сопряжения связей.

Полученные данные показывают, что диацетиленовые фрагменты в полимере Vb с *m*-фенилендиамидными звеньями значительно более реакционноспособны, чем аналогичные фрагменты в полимере Va с *n*-фенилендиамидными звеньями: в одном и том же температурном интервале конверсия диацетиленовых групп в полимере Vb происходит быстрее, чем в полимере Va (рис. 2), а максимум тепловыделения реакции сдвигнут для полиамида Va по сравнению с Vb в область более высоких температур (рис. 1). Влияние конфигурации полиамидных цепей на реакцию, по-видимому, связано с изменениями их упаковки и системы межцепочных связей. В полимере Va плотность упаковки очевидно, выше, чем в Vb, т.е. заместили диацетиленовых фрагментов в полиамидных цепях полимера Va “держат” эти фрагменты более жестко, чем в полимере Vb, и соответственно увеличивается активационный барьер полимеризации диацетиленовых фрагментов.

В области более высоких температур ( $240 - 300^\circ\text{C}$ ) происходят вторичные реакции: в ИК- и КР-спектрах постепенно исчезают полосы трой-

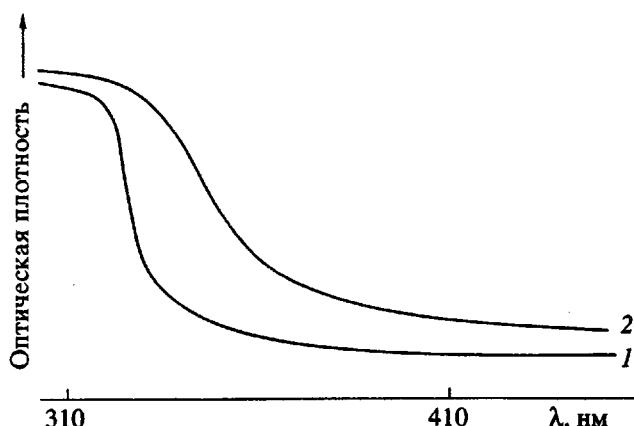


Рис. 4. Электронные спектры поглощения образцов Vb, исходного (1) и после прогревания до  $220^\circ\text{C}$  (2).

ных связей полидиацетиленовых структур, а в спектре КР появляется новая полоса вблизи  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2). Природа этих реакций пока не выяснена, можно предполагать образование новых циклических структур с сопряженными двойными связями.

Вторичные реакции – предмет дальнейших исследований. Важно только подчеркнуть, что вторичные превращения неупорядоченных деформированных полидиацетиленовых структур протекают быстрее, чем квазикристаллических упорядоченных структур, поэтому соотношение между указанными структурами меняется в результате вторичных процессов при высоких температурах (рис. 2, ср. спектры 2 и 4).

Таким образом, в настоящей работе показано, что термическая полимеризация диацетиленовых групп, внедренных в цепи полиамидов, приводит к образованию двух типов полидиацетиленовых структур с различной степенью сопряжения связей: регулярные структуры, близкие к плоской протяженной системе сопряженных связей, возникающие, вероятнее всего, в квазикристаллических кластерах матрицы, и свернутые структуры, характерные для реакции в аморфных областях, где есть только ближний порядок в расположении реагирующих групп. Реакционная способность диацетиленовых групп в этих полимерах существенно зависит от их структуры: диацетиленовые группы, внедренные в цепи с *m*-фенилендиамидными звеньями более реакционноспособны, чем диацетиленовые группы в аналогичных цепях со звеньями *n*-фенилендиамида. Предполагается, что этот эффект обусловлен изменением свободного объема в зависимости от структуры макромономера.

Авторы приносят благодарность Н.В. Козловой, Т.В. Кирьяновой и Л.В. Хромцовой за помощь в спектроскопическом исследовании образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baughman R.H. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4362.
2. Мисин В.М., Черкашин М.И. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 956.
3. Виноградов Г.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 135.
4. Thacur M.A., Liando J.B. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 143.
5. Rutherford R.D., Stille J.K., Elliott C.M., Reichert V.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2294.
6. Basilevsky M.V., Gerasimov G.N., Petrochenko S.I. // Chemical Physics. V. 97. P. 331.
7. Buetra B.J., Simic-Glavski B.B., Lando J.B. // Macromolecules. 1992. V. 23. № 2. P. 199.
8. Reppe W. // Ann. 1955. V. 596. № 1. P. 1.
9. Аскадский А.А., Мамеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
10. Spiegel D.R., Pincus P.A., Huger A.O. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 9. P. 264.
11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.

## On Mechanisms of Thermal Polymerization of Diacetylene Fragments Depending on Configuration of Polyamide Chains

G. N. Gerasimov, S. M. Fomin, E. L. Popova, and E. N. Teleshov

*Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract** – New polyamides bearing diacetylene moieties in the backbone chain were synthesized and thermal polymerization of diacetylene groups was studied. Formation of poly(diacetylenes) of two types containing

polymer chains of similar chemical structure  $\left( \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right)_n$  although of different configuration and degree

of bond conjugation was established. It is suggested that one of these structures is formed due to reaction in microcrystallites with a long-range order of diacetylene fragments, whereas the other structure is produced in amorphous regions where the long-range order is absent and the free volume is increased.