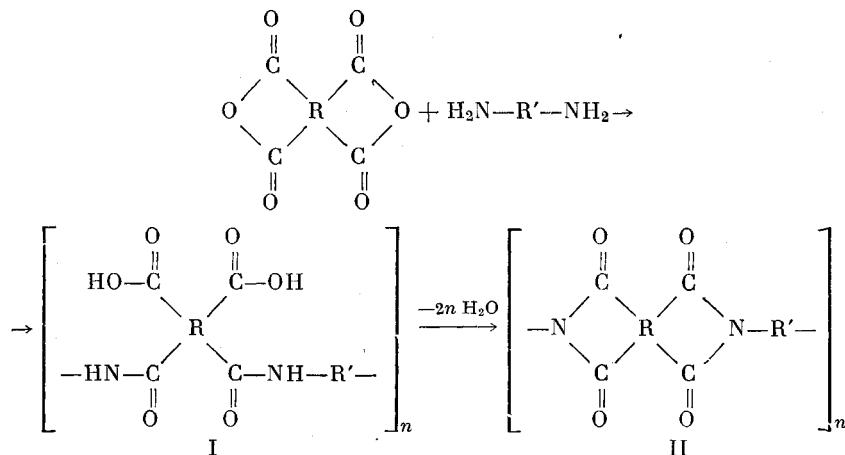


УДК 541.64:678.675:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА ПО ИНФРАКРАСНЫМ  
СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова,  
Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский*

Ароматические полиимиды — полимеры, обладающие исключительным комплексом технических свойств [1, 2], получают двухстадийной реакцией поликонденсации [3, 4] диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами по следующей схеме:



Первую стадию реакции проводят обычно в сильно полярном растворителе (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид и др.) при комнатной температуре и получают раствор полиамидокислоты.

Вторую стадию реакции — имидизацию — проводят химической или термической обработкой выделенной из раствора полиамидокислоты.

Термическая имидизация в твердой фазе — основной практический способ получения полиимидов.

В данной работе исследована кинетика этой реакции при термообработке пленок полипирамеллитамидокислоты, полученной на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2^-)$ ) и диаминодифенилового эфира ( $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), по измерениям ИК-спектров поглощения. До сих пор исследована только имидизация в разбавленном растворе [6].\*

\* Примечание при корректуре. Недавно были опубликованы результаты исследования кинетики твердофазной имидизации по ИК-спектрам (J. Polymer Sci., A-1, 4, 2607, 1966) и по весовым измерениям (Высокомолек. соед., Б9, 201, 1967).

## Методика эксперимента и результаты измерений

Условия поликонденсации диангидрида и диамина и характеристики полиамидокислоты описаны в [7].

Образцы для исследований получали следующим образом. На стеклянную пластинку наносили тонкий слой 12%-ного раствора полиамидокислоты в диметилформамиде и сушили в течение 10 мин. при 80°. Образовавшуюся пленку толщиной 2–2,5 мк снимали со стекла и разрезали на образцы размером 15 × 30 мм<sup>2</sup>, края которых закрепляли полосками фольги.

Имидизацию проводили в специальной термокамере, через которую продували поток азота, имевший заданную температуру с точностью ±0,5°. Это обеспечивало

инертную окружающую атмосферу и быстрый (за 2–3 сек.) прогрев пленок до нужной температуры, что необходимо для точной фиксации времени термообработки. По ходу термообработки образец быстро извлекали из камеры, регистрировали при комнатной температуре его ИК-спектр на спектрофотометре ИКС-14, а затем снова на необходимое время помещали в термокамеру при той же температуре. Все образцы, обрабатываемые при различных температурах, предварительно прогревали в течение 5 мин. при 160° для удаления растворителя и приобретения «стандартного» исходного состояния.

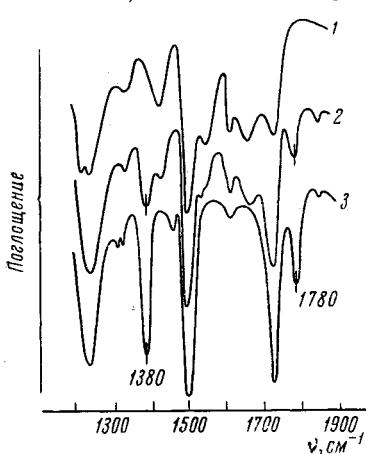


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полипиромеллитимида на разных стадиях имидизации:

- 1 — исходная пленка (поликислота);
- 2 — пленка, прогретая 4 мин. при 187°;
- 3 — пленка, прогретая 15 мин. при 300°.

нято за «стандартное» конечное состояние. Степень имидизации ( $i$ ) определяли как  $i = D / D_{300}$ , где  $D$  — оптическая плотность по характеристической полосе для образца данной длительности термообработки при данной температуре;  $D_{300}$  — оптическая плотность для полностью имидизованного образца (прогретого 15 мин. при 300°).

Для поликислоты  $i = 0$ , для полииамида  $i = 1$ . В «стандартном» исходном состоянии  $i \approx 0,10$ . Оценка показала, что максимальная ошибка в определении  $i$ , обусловленная сокращением и утолщением пленок в процессе термообработки, не превышала 15%.

На рис. 2 показано, как изменяется степень имидизации  $i$  в процессе термообработки пленок при различных температурах. Обращает на себя внимание то, что расчет степени имидизации, выполненный по полосе 1780 см<sup>-1</sup>, дает более высокие значения  $i$ , чем по полосе 1380 см<sup>-1</sup>. Различия особенно велики для начальных стадий имидизации. Это видно также из рис. 3, на котором сопоставлены значения степеней имидизации, рассчитанные по обеим полосам для большого количества опытов, проведенных при разных температурах. Если бы оба расчета давали одинаковый результат, то точки группировались бы около прямой, проходящей под углом 45°, т. е. выполнялось бы соотношение  $i_{1780} = i_{1380}$ . В действительности во всех случаях  $i_{1780} > i_{1380}$ .

Несимметричное изменение значений  $i$ , вычисленных по различным полосам, обусловлено, по-видимому, отклонениями от закона Ламберта —

\* Определяли интенсивность в максимуме полосы поглощения, отсчитанную от базисной «нулевой» линии, проведенной по начальному, отвечающему полиамидокислоте, контуру полосы.

Беера на одной из полос в процессе имидизации. Есть основания предполагать, что в данном случае изменяется коэффициент поглощения  $K_{1780}$  на частоте  $1780 \text{ см}^{-1}$ . Известно [10], что коэффициент поглощения карбонильной группы, как правило, возрастает при наличии водородной связи между атомом кислорода; входящим в эту группу, и каким-либо атомом водорода.

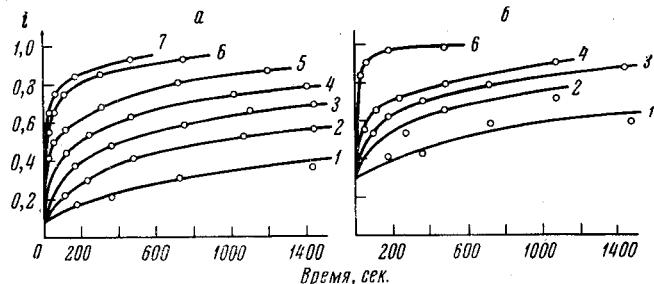
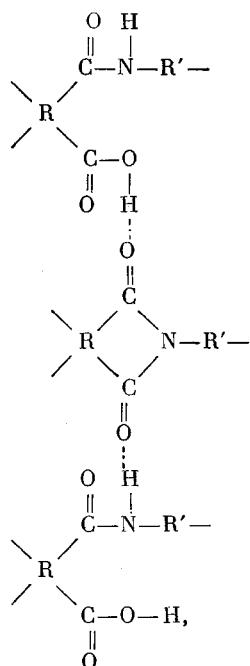


Рис. 2. Зависимость степени имидизации от времени обработки

Температура, °С: 1 — 162, 2 — 187, 3 — 200, 4 — 212, 5 — 230, 6 — 250, 7 — 270, без предварительного прогрева при 160°. Расчет по полосам  $1380 \text{ см}^{-1}$  (а) и  $1780 \text{ см}^{-1}$  (б)

На ранних и промежуточных стадиях имидизации вполне возможно образование водородных связей между имидными циклами и амидокислотными звеньями по схеме:



что должно приводить к завышению величины  $K_{1780}$  на ранних стадиях имидизации по сравнению с поздними стадиями реакции, когда содержание амидокислоты и водородных связей в полимере понижается. Конкуренция двух процессов: 1) увеличение интенсивности полосы поглощения за счет образования новых циклов, 2) ее уменьшение за счет падения коэффициента поглощения приводит к тому, что величина  $i_{1780}$  приближается к  $i = 1$  задолго до того, как процесс имидизации фактически завершится. Если полагать, что коэффициент поглощения  $K_{1780}$  линейно зависит от степени имидизации, а последняя без погрешностей рассчитывается по

полосе  $1380 \text{ см}^{-1}$ , то по данным рис. 3 можно определить, что при переходе от полиамидокислоты к полиимуду коэффициент  $K_{1780}$  уменьшается приблизительно в два раза. Примерно такого же порядка влияние водородной связи на коэффициент поглощения полосы  $\text{C}=\text{O}$  в ацетоне [10]. Сопутствующий обычно этому явлению сдвиг по частоте (до  $10 \text{ см}^{-1}$ ) в нашем случае не отмечен.

Окончательный ответ о преимуществах расчета степени имидизации по той или иной полосе может дать только сопоставление результатов, полученных методом ИК-спектроскопии, с результатами определения  $i$  ка-

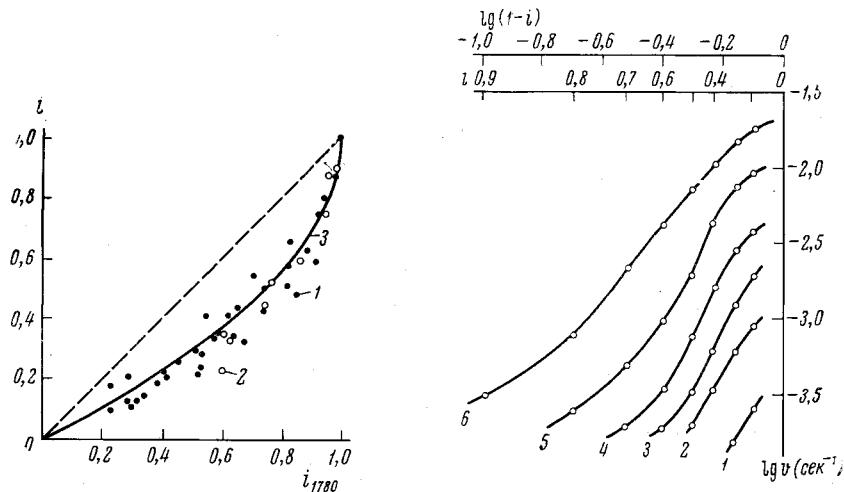


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Сопоставление степеней имидизации ( $i$ ), рассчитанных по полосам  $720$ ,  $1380$  (ось ординат) и  $1780 \text{ см}^{-1}$ :

$1 - 1380 \text{ см}^{-1}$ ;  $2 - 720 \text{ см}^{-1}$ ;  $3 -$  расчетная кривая (непрерывная) для случая изменения  $K_{1780}$  в процессе имидизации в два раза

Рис. 4. Зависимости логарифма скорости имидизации ( $i$ ) от логарифма степени не- завершенности имидизации при различных температурах. Нумерация кривых та же, что и на рис. 2

ким-либо абсолютным методом, например, по количеству выделившейся имидационной воды.

К сожалению, мы не располагали соответствующей методикой. Тем не менее, изучение ИК-спектров дает дополнительное подтверждение правильности приведенных выше рассуждений. В спектре полиимida имеется еще одна характерная полоса на частоте  $720 \text{ см}^{-1}$  [12]. Степень имидизации  $i_{720}$ , рассчитанная по этой полосе, практически совпадает с  $i_{1380}$  (рис. 3).

Связь  $\text{C}-\text{N}$  в имидном цикле, по-видимому, не подвержена влиянию водородной связи. В дальнейшем в качестве показателя степени имидизации использовали величины  $i$ , рассчитанные по полосе  $1380 \text{ см}^{-1}$ . Расчет кинетических характеристик реакции имидизации по данным полосы  $1780 \text{ см}^{-1}$  дает результаты, качественно сходные с результатами расчета по полосе  $1380 \text{ см}^{-1}$  и не противоречащие последним.

**Анализ кинетики имидизации.** Кинетическое уравнение для реакции имидизации можно записать следующим образом:

$$v = \frac{di}{dt} = K(1 - i)^n, \quad (1)$$

где  $n$  — показатель порядка реакции;  $K$  — константа скорости реакции, равная

$$K = Ae^{-(U/kT)}, \quad (2)$$

$U$  — энергия активации процесса имидизации.

Если считать, что при циклообразовании реагируют друг с другом только ближайшие группы COOH и NH, относящиеся к одной макромолекуле, то реакция имидизации должна быть реакцией первого порядка, т. е.  $n = 1$ . Показатель  $n$ , определенный в опытах с разбавленными растворами, действительно оказывается близким к единице [6].

Для определения порядка реакции обычно строят зависимость типа  $\lg v - \lg(1 - i)$  при  $T = \text{const}$ . Для простых реакций в газовой и жидкой фазах они воспроизводятся прямыми, по наклону которых можно рассчитать величину  $n$ . В нашем случае экспериментальные точки укладыва-

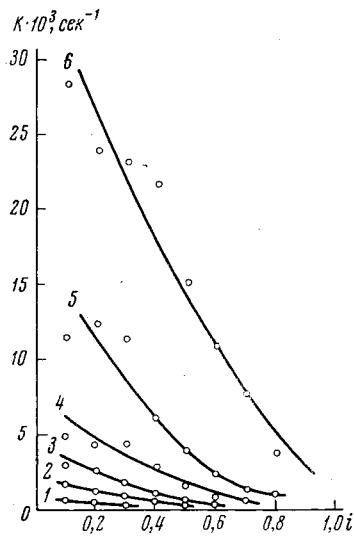


Рис. 5. Зависимость константы скорости имидизации от степени имидизации ( $i$ ). Нумерация кривых та же, что и на рис. 2

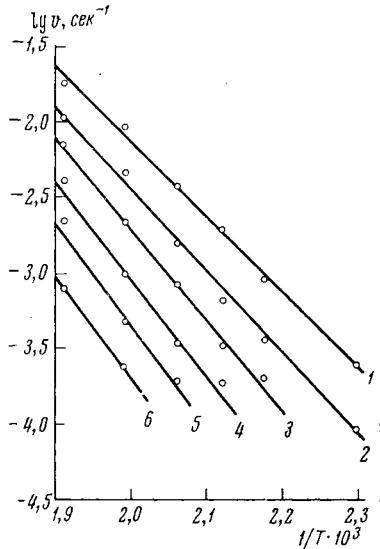


Рис. 6. Зависимость логарифма скорости имидизации от обратной температуры при постоянных значениях степени имидизации.  $i$  равно: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,5; 4 — 0,6; 5 — 0,7; 6 — 0,8.

ются на S-образные кривые (рис. 4), причем значения  $n$ , рассчитанные по среднему наклону кривых, имеют величины, значительно отличающиеся от 1 и изменяющиеся с температурой (от 2,2 до 3,2). Эти обстоятельства можно объяснить, предполагая, что в ходе имидизации константа скорости этой реакции не остается постоянной. В этом случае зависимости  $\lg v - \lg(1 - i)$  будут нелинейными и рассчитать по ним показатель порядка реакции невозможно.

Из рис. 5, видно, что в ходе реакции константа скорости падает в 10—12 раз, причем это наблюдается при любых температурах имидизации.  $K$  рассчитано на основе предположения, что, как и в случае имидизации в растворах [6],  $n = 1$ .

Уменьшение константы скорости имидизации с увеличением  $i$  обусловлено непостоянством энергетического ( $U$ ) и временного ( $A$ ) параметров константы  $K$  в выражении (2). Экспериментальные зависимости логарифма скорости имидизации от обратной температуры при  $i = \text{const}$ , выражаются прямыми линиями (рис. 6). Наклон их возрастает с увеличением  $i$ , что соответствует возрастанию  $U$  от 23 до 30 ккал/моль при изменении  $i$  от 0,2 до 0,8. Одновременно возрастает предэкспоненциальный множитель  $A$ . Ход изменения  $U$  и  $\lg A$  представлен на рис. 7, где  $\lg A$  рассчитан, исходя из предположения, что  $n = 1$ .

Изменения энергии активации и временного множителя могут быть связаны с одной из двух причин. Возможно, что группировки —COOH и

$-\text{NH}$  в твердой полiamидокислоте по каким-то причинам, например, стерическим, имеют различные, но постоянные величины энергетического барьера и частот колебаний. Поэтому в начале процесса (имеется в виду, что  $T = \text{const}$ ) реагируют наиболее реакционноспособные группировки, а на поздних стадиях — наименее активные. Константа скорости будет постепенно уменьшаться.

Другая возможная причина может заключаться в том, что указанные параметры группировок



изменяются в ходе реакции вследствие,

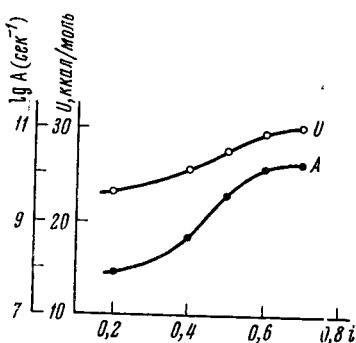


Рис. 7. Зависимость энергии активации ( $U$ ) и логарифма предэкспоненты ( $A$ ) от степени имидизации ( $i$ )

например, уменьшения подвижности макромолекул при постепенном насыщении их циклами. Константа скорости имидизации в этом случае также будет уменьшаться.

Скорость имидизации зависит также от наличия в исходных пленках полiamидокислоты остатков растворителя. Из рис. 2, *a* видно, что в пленке, не прогретой предварительно при  $160^\circ$  (кривая 7), скорость превращения на начальных стадиях значительно выше, чем в пленке, прошедшей предварительную сушку и термообработку (кривая 5). Скорость имидизации в растворе несравненно выше, чем в твердой фазе. Например, для 5%-ного раствора в диметилацетамиде полiamидокислоты на основе пиromеллитового диангидрида и

*m*-фенилендиамина [6] при  $80^\circ$  скорость реакции при средних степенях превращения примерно такова же, как в нашем случае при  $250^\circ$ . Если роль растворителя сводится только к пластификации и удаление его определяется диффузией, то в данном случае (тонкие пленки, высокие температуры) его влияние на кинетику имидизации должно быть минимальным. Если растворитель принимает прямое участие в имидизации, например, через образование комплексов с группами  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}$ , облегчающих циклообразование, то на скорости имидизации будут сказываться даже малые остаточные его концентрации. Константа скорости в этом случае также может уменьшаться при увеличении степени имидизации (уменьшение содержания растворителя). Какие из указанных причин обусловливают эту основную особенность имидизации в твердой фазе, сказать пока трудно.

Если имидационная вода не удаляется достаточно быстро из зоны реакции, то возможно обратное превращение имида в амидокислоту и побочные реакции [5]. Тогда валовая скорость имидизации без учета побочных реакций будет определяться константами прямой и обратной реакций и скоростью удаления воды; при медленном уходе воды — только скоростью этого последнего процесса. Можно показать, что в нашем случае обратная реакция существенной роли не играла. Характеристическое время удаления жидкости на пленки определяется [11] выражением  $\tau = aa^2/D$ , где  $a$  — толщина пленки;  $D$  — коэффициент диффузии;  $a$  — постоянный множитель порядка  $0,1 \div 0,2$ .

Для системы вода — полимер при  $20^\circ D \approx 10^{-8}$  [11] и при  $a = 2 \text{ мк}$   $\tau \approx 1$  сек. При повышении температуры  $D$  возрастает примерно на  $1,5 \div 2$  порядка на каждые  $100^\circ$ . В наших опытах имидизацию осуществляли при  $160 \div 250^\circ$  и, следовательно,  $\tau$  было порядка  $0,1 \div 0,01$  сек. При этих же условиях характеристическое время превращения поликислоты в полимиид (величина обратной скорости имидизации) составляло  $1000 \div 50$  сек., т. е. скорость удаления воды из пленки была примерно на 4 порядка больше скорости имидизации.

На основании этого можно считать, что процесс имидизации в наших условиях лимитировался не скоростью удаления воды (диффузионными процессами), а константой скорости реакции имидизации.

В пользу этого заключения говорит и тот факт, что при термообработке не происходило деструкции пленки (пленка оставалась эластичной, не темнела), что обычно происходит при быстром прогреве толстых образцов, когда вода не успевает удаляться.

Результаты работы показали, что процесс имидизации в пленках проходит не так как в растворах, а с меньшей константой скорости реакции. Изучение ИК-спектров дает возможность рассчитать константу скорости и энергию активации процесса и показывает, что растворитель играет в нем активную роль.

Вместе с тем проведенное исследование выявило и те трудности, с которыми приходится сталкиваться при использовании метода ИК-спектроскопии для изучения имидизации в пленках. Так, если для качественного контроля за ходом реакции достаточно судить по изменению интенсивности полос 1780 или  $1380\text{ cm}^{-1}$ , то для количественного расчета выбор той или иной полосы уже дает несколько отличные результаты. Имеющиеся косвенные соображения говорят о том, что предпочтительнее полоса  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Однако для окончательного ответа необходимы дополнительные данные.

При помощи только имеющихся данных нельзя решить вопрос о порядке реакции имидизации и о том, как меняется предэкспоненциальный множитель константы скорости с изменением степени имидизации. Для однозначной интерпретации результатов приходится привлекать данные для реакции в растворе и дополнительные соображения, которые пока еще нельзя считать бесспорными. Окончательные ответы на все эти вопросы могут быть получены лишь в ходе дальнейшего исследования.

## Выводы

1. Расчет степени превращения полиамидокислоты в полиимид, выполненный по различным характеристическим полосам ИК-спектров, дает разные результаты, что, по-видимому, связано с невыполнением закона ЛамBERTA — Беера на полосе  $1780\text{ cm}^{-1}$ .

2. Константа скорости имидизации при реакции в твердой фазе падает с ростом степени имидизации, что обусловлено возрастанием энергии активации и изменением частотного (энтропийного) фактора.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 X 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. W. Todd, F. A. Wolff, R. S. Mallouk, F. E. Schwietzer, *Mashine Design*, Apr., 23, 228, 1964.
2. *Plast. Technol.*, 8, № 12, 26, 1962.
3. C. E. Sroog, A. I. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, *J. Polymer Sci.*, A3, 1373, 1965.
4. G. Bower, L. Frost, *J. Polymer Sci.*, A1, 3135, 1963.
5. L. Frost, I. Kesse, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1039, 1964.
6. W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, *Amer. Chem. Soc. Polymer preprints*, 5, 141, 1964.
7. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князева, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Кулева, Г. А. Толпарова, Л. А. Лайус, *Ж. прикл. химии*, 38, 2728, 1965.
8. S. Nishizaki, A. Fukami, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, 66, 382, 1963; 67, 474, 1964.
9. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 316.
10. Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, *Водородная связь*, изд-во «Мир», 1964, стр. 121.

11. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
  12. I. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. I. Traynor, SPE Trans., 5, 75, 1956.
- 

**RESEARCH OF KINETICS OF FORMATION  
OF POLYPYROMELLITIMIDE BY IR-ABSORPTION SPECTRA**

**L. A. Laius, M. I. Bessonov, E. V. Kallistova, N. A. Adrova,  
F. S. Florinsky**

**Summary**

It were recorder IR-absorption spectra of thin polyamideacid films on different stages of imidisation. The polyamideacid was received from pyromellitic diauhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether. It was established, that during imidisation in solid phase activation energy of imidisation process depended on the degree of imidisation. Because of it the constant of imidisations velocity decreased with increase of degree of imidisation. It were pointed possible reasons for this phenomenon.