

УДК 678.01:54:678.675

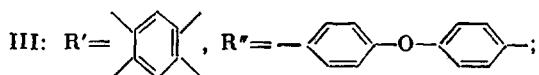
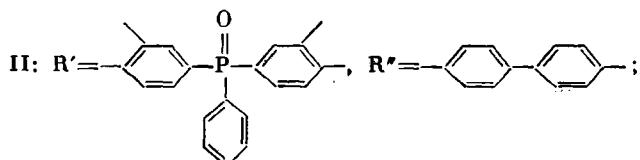
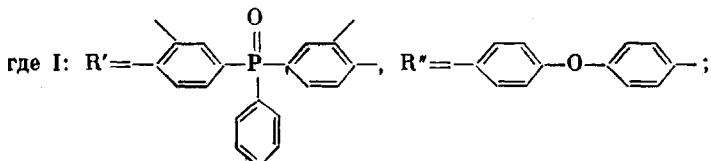
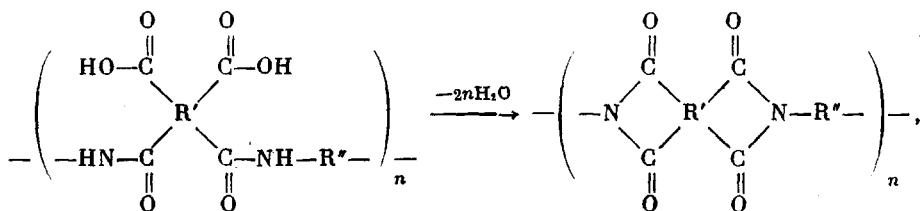
**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГОМО- И СМЕШАННЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ  
ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ**

**[Г. С. Колесников], О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили,  
С. Ф. Белевский**

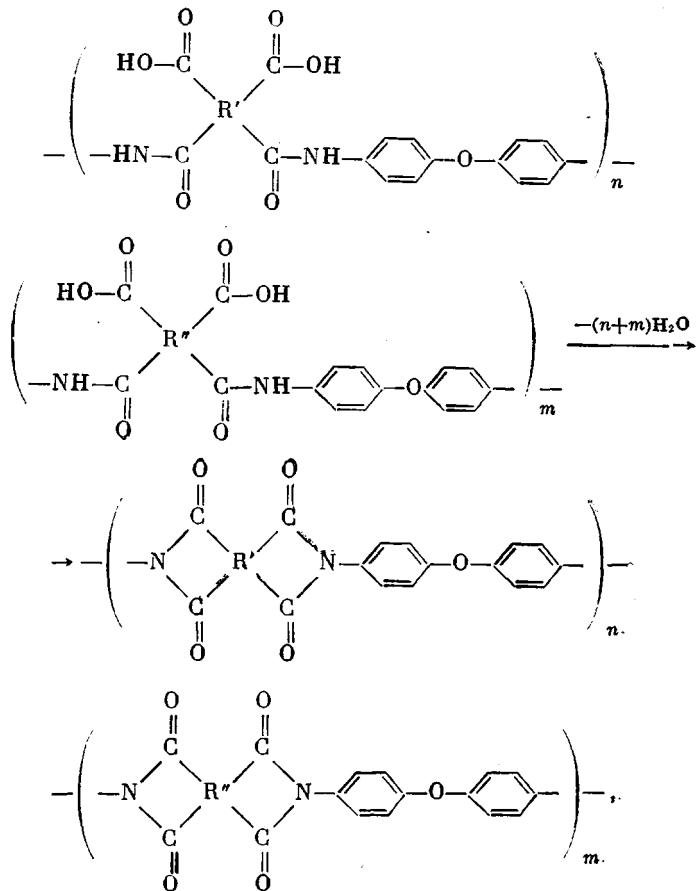
В настоящее время реакция циклодегидратации широко используется при синтезе различных ароматических циклоцепных полимеров — полиимидов, полибензоксазолов, поли-1,3,4-оксадиазолов и др. [1—3].

Из двух существующих способов циклодегидратации — химического и термического — практическое применение для синтеза полиимидов находит термическая циклодегидратация (имидация) полииамидокислот в твердой фазе.

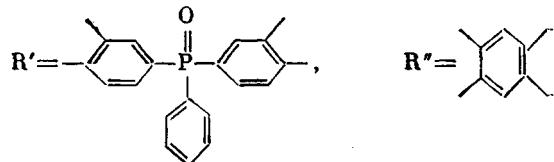
В данной работе проведено изучение кинетики реакции термического превращения полученных ранее нами [4] фосфорсодержащих гомо- и смешанных ароматических полииамидокислот в соответствующие полиимиды, а также полипиромеллитамидокислоты в полипиромеллитимид:



IV: смешанный полимер



где



Ранее были опубликованы результаты исследования кинетики образования полипиромеллитимида по ИК-спектрам [5, 6].

Скорость замыкания имидного кольца мы изучали на пленках указанных полiamидокислот.

Пленка, высушенная до постоянного веса при комнатной температуре в вакууме, содержит около 28% растворителя (диметилацетамида (ДМАА), диметилформамида (ДМФА) [5]). Это объясняется образованием комплекса растворителя с полiamидокислотой [7]. Так как этот комплекс разлагается при температурах, соответствующих началу циклизации, методы изучения кинетики циклизации, основанные на определении потери веса, не дают ясной картины этого процесса на первой стадии.

ИК-спектры поглощения полiamидокислот сильно отличаются от спектров соответствующих полимидов и вследствие этого спектроскопия является подходящим методом для изучения процесса термической имидизации полiamидокислот.

## Методика эксперимента

Синтез полиамидокислот проводили по ранее описанной методике [4].

Пленки для исследования получали поливом на стекло 10%-ного раствора полиамидокислоты в ДМАА, после чего их сушили при 60° в вакууме до постоянного веса.

Имидизацию проводили в специальной термокамере, куда подавали ток аргона, нагретого до заданной температуры. Это обеспечивало пребывание образца в инертной атмосфере и быстрый прогрев пленок до желаемой температуры. По истечении заданного времени термообработки пленку быстро извлекали из термокамеры и регистрировали ее ИК-спектр на спектрофотометре UR-10, а затем снова помещали в термокамеру при той же температуре на необходимое время.

После достижения максимальной циклизации при данной температуре пленку нагревали в тех же условиях при 300° в течение 30 мин. и опять регистрировали ее ИК-спектр.

Интенсивность характеристической полосы поглощения имидного цикла определяли как отношение высоты этой полосы к высоте полосы поглощения бензольного кольца (в области 1012 см<sup>-1</sup>), которая остается постоянной для всех вышеуказанных полимеров в широком интервале температур.

## Обсуждение результатов

С превращением полиамидокислот в соответствующие полииамиды в ИК-спектрах появляются полосы поглощения в области 1380 и 1780 см<sup>-1</sup> в дублете с 1720 см<sup>-1</sup> (рис. 1), отвечающие соответственно валентным колебаниям связи C—N и C=O в имидном цикле [8]. По изменениям интенсивностей этих полос можно судить о ходе процесса имидизации.

Для расчетов степени циклизации (*i*) принимали, что 100%-ное превращение полиамидокислоты в полиимид происходит в пленке, прогретой при 300° в течение 30 мин., так как после такой обработки увеличения интенсивности полос поглощения, характерных для имидного цикла, не наблюдалось. Степень циклизации *i* определяли как

$$i = l / l_{300},$$

где *l* — интенсивность характеристической полосы для образца, полученного при данной длительности термообработки при заданной температуре; *l*<sub>300</sub> — интенсивность той же полосы для полностью имидизированного образца (прогретого при 300° в течение 30 мин.). Для полиамидокислоты *i* = 0, для полииамида *i* = 1.

В работе [6] было показано, что значения степени имидизации, рассчитанные по полосам 1780 и 1380 см<sup>-1</sup>, не являются идентичными. Предполагалось, что завышенные значения *i*, рассчитанные по полосе 1780 см<sup>-1</sup>, обусловлены наличием водородных связей между имидными циклами и амидокислотными звенями, в результате чего изменяется коэффициент поглощения *K*<sub>1780</sub> при частоте 1780 см<sup>-1</sup>. В данной работе степень циклизации, а также все кинетические характеристики реакции имидизации были рассчитаны по полосе 1380 см<sup>-1</sup>.

На рис. 2 представлена зависимость степени имидизации *i* полиамидокислот I—IV от продолжительности термической обработки при различных температурах. Из рис. 1 и 2 видно, что процесс циклизации начинается уже при 110—120° и протекает сравнительно медленно. С повышением температуры скорость имидизации быстро увеличивается. Особенно вели-

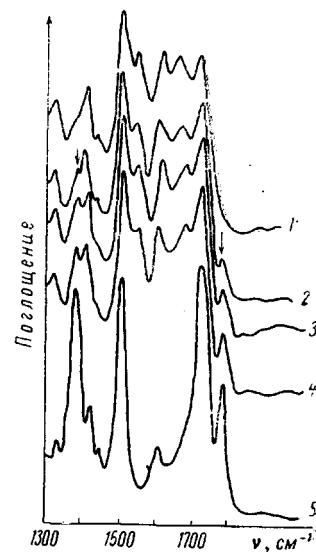


Рис. 1. Изменение ИК-спектров поглощения полимера (I) от продолжительности термообработки при 120°:

1 — исходная полиамидокислота;  
2 (3) и 35 мин. (4); 5 — пленка, прогретая при 300° в течение 30 мин.

ка скорость на начальных стадиях, затем она постепенно падает, и процесс циклизации замедляется.

Эти данные не позволяют сомневаться в определении порядка реакции. Если считать, что замыкание имидного кольца происходит в результате взаимодействия ближайших групп COOH и NH, относящихся к одной

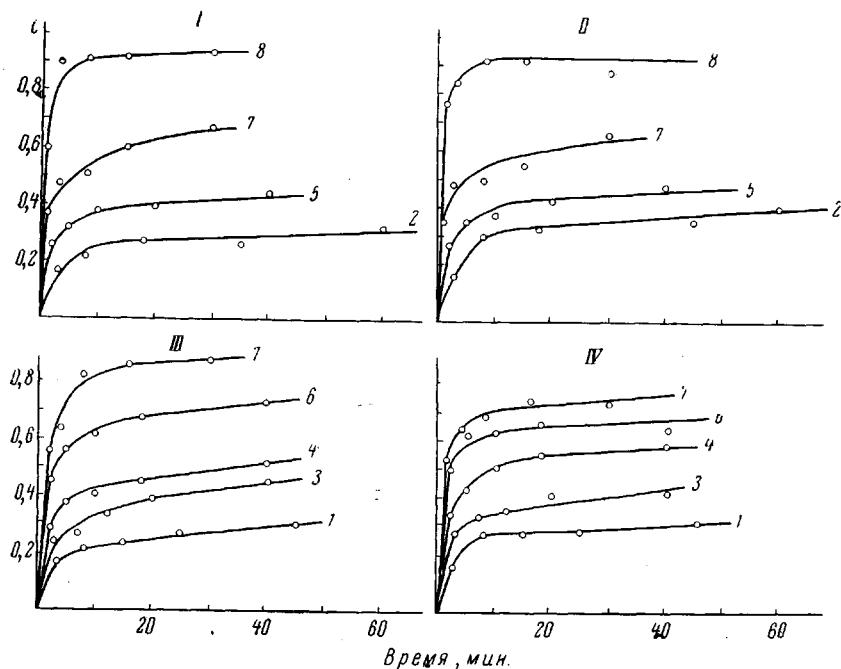


Рис. 2. Зависимость степени имидизации ( $i$ ) полиамидокислот I, II, III, IV от продолжительности нагревания:

1 — 110, 2 — 120, 3 — 125, 4 — 140, 5 — 150, 6 — 155, 7 — 170, 8 — 200°

макромолекуле, то реакция имидизации должна быть реакцией первого порядка и кинетическое уравнение для этой реакции можно записать

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

где  $n$  — показатель порядка реакции, равный единице для реакции первого порядка;  $k$  — константа скорости реакции. Исходя из мономолекулярного характера процесса имидизации, из уравнения (1) можно рассчитать значения  $k$ :

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - i) \quad (2)$$

На рис. 3 представлена зависимость констант скоростей циклизации от степени циклизации при различных температурах для всех четырех исследованных полимеров. Видно, что в начале процесса наблюдается постоянство значений  $k$  до определенной степени циклизации, зависящей от температуры, после чего  $k$  резко уменьшается; при этом, чем выше температура, тем при больших степенях циклизации происходит уменьшение константы скорости реакции.

Изменение константы скорости циклизации может быть вызвано следующими обстоятельствами: 1) уменьшением подвижности цепей полимеров при постепенном насыщении их циклами, в результате чего понижается способность групп в цепи полиамидокислоты располагаться «удобно» для циклизации; 2) наличием в исходных пленках полиамидокислоты остатков растворителя (в виде комплекса). Как известно, скорость цикли-

зации в растворе несравненно выше [9], чем в твердой фазе. В таком случае на скорости имидизации будет сказываться присутствие даже малых остаточных количеств растворителя. При увеличении степени имидизации и соответственно уменьшении содержания растворителя в исследуемом полимере константа скорости имидизации должна быть выше.

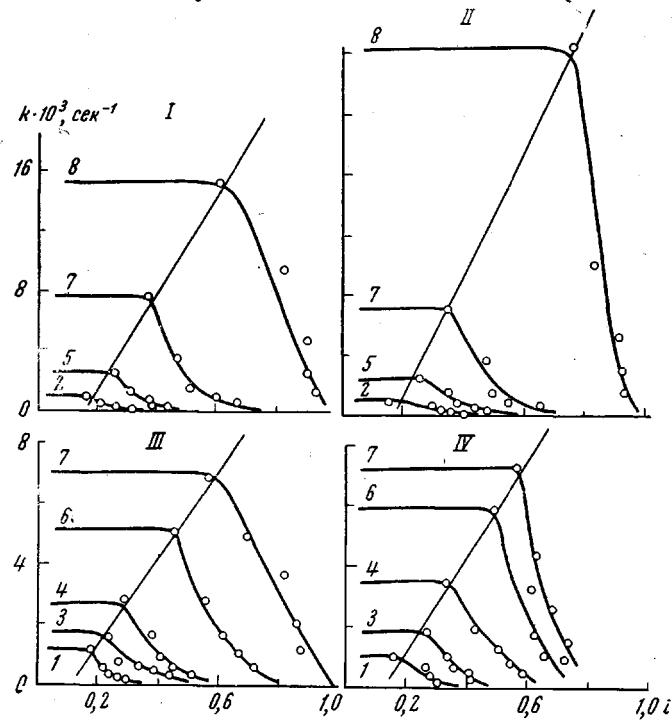
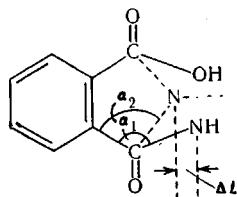


Рис. 3. Зависимость константы скорости имидизации от степени имидизации ( $i$ ) полиамидокислот I, II, III, IV. Обозначения кривых см. рис. 2

дуемых пленках константа скорости будет уменьшаться. Циклизация, помимо увеличения жесткости макромолекулы, по-видимому, связана с уменьшением валентного угла  $C-C-N(\alpha)$



при переходе от полиамидокислоты к полииму (  $\alpha_2 > \alpha_1$  ), в результате чего образование имидного цикла должно сопровождаться изменением линейных размеров макромолекулы. Такое изменение связано с движением фрагментов макромолекулы в очень вязкой среде, что приводит к уменьшению константы скорости реакции циклизации и, как это будет показано ниже, к увеличению кажущейся энергии активации процесса циклизации. Какие из указанных выше причин больше влияют на процесс имидизации, сказать пока трудно.

Обращает на себя внимание (рис. 3), что во всех случаях точки перегиба на кривых в координатах  $k - i$  лежат на прямой линии.

Из графиков зависимости  $\ln k$  от  $1/T$  при  $i = \text{const}$  были определены значения энергии активации процессов циклизации изученных полимеров. Результаты приведены в таблице.

**Энергии активации циклодегидратации полиамидокислот**

Полиами- докислота	Степень циклиза- ции	Энергия актива- ции, ккал/моль	Полиами- докислота	Степень циклиза- ции	Энергия актива- ции, ккал/моль
I	0,1	13,5	III	0,1	12
	0,2	14,5		0,2	13
	0,3	22		0,3	19
	0,4	24		0,4	26
II	0,1	15	IV	0,1	12
	0,2	16		0,2	13
	0,3	19		0,3	15
	0,4	25		0,4	30

Как видно из таблицы, с увеличением степени циклизации энергия активации реакции циклизации возрастает; возможное объяснение этого явления высказано выше.

### Выводы

1. Исследована кинетика термической циклодегидратации фосфорсодержащих гомо- и смешанных ароматических полиамидокислот в полимииды по ИК-спектрам поглощения.

2. Показано, что в процессе циклизации константа скорости падает с ростом степени циклизации, а энергия активации возрастает. Это связано, по-видимому, с изменением валентного угла C—C—N при переходе от амидокислоты к имидному циклу.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
20 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965; G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci. A1, 3135, 1963.
2. T. Kubota, R. Nakaniishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.
3. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137, 1157, 1964.
4. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили, Высокомолек. соед., Б10, 781, 1968.
5. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
6. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
7. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаум, Высокомолек. соед., А10, 1511, 1968.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Amer. Chem. Soc. Polymer preprints, 5, 141, 1964.

### STUDY OF THERMAL CYCLIZATION OF PHOSPHORILATED HOMO-AND MIXED AROMATIC POLYAMIDOACIDS ON THE INFRARED SPECTRA

**H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, O. I. Paresishvili,  
S. F. Belevskii**

Summary

Kinetics of thermal cyclodehydration of phosphorilated homo- and mixed aromatic polyamidoacids have been studied by means of infrared spectroscopy. The rate constant is decreased and the activation energy is increased with conversion, that has been related to change in valent angle C—C—N at transition from the amidoacid to imide cycle in very viscous medium.