

УДК 541.64:542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*B. B. Кудрявцев, M. M. Котон, T. K. Мелешко,  
B. P. Слизкова*

Исследованы реакции термического превращения в полиимид функциональных производных поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты: ее замещенных аммонийных солей, этилового и фенилового эфиров, N-метил- и N-фениламидов, а также полизоимида. Функциональные производные получены реакциями в цепях полииамидокислоты. Расчитаны константы скоростей и энергии активации химических реакций имидизации. Определены изменения деформационно-прочностных свойств полимеров в ходе термообработки. Показана связь между скоростями реакций и химической структурой производных. Установлено, что уровень свойств образующихся полиимидов находится в зависимости от характера выделяющихся низкомолекулярных продуктов.

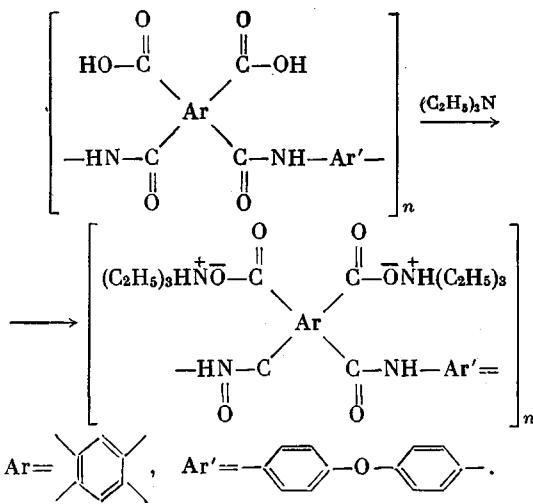
Реакция термической циклизации (имидизация) полииамидокислот (ПАК), нашедшая широкое распространение как одна из стадий при получении полиимидов, привлекает внимание многих исследователей. Имеющиеся в литературе работы по кинетике имидизации ПАК в растворе [1] и твердой фазе [2, 3] посвящены главным образом изучению влияния на этот процесс ряда физических факторов. Наблюдаемое уменьшение константы скорости реакции при постоянной температуре связывают с изменением физического состояния полимера [4, 5] и с удалением остатков растворителя [2, 6].

Менее подробно в литературе освещены вопросы влияния на имидизацию ПАК химической структуры их диангидридной и диаминной составляющих [7, 8]. Имеются некоторые данные по кинетике циклизации солей ПАК, образованных третичными аминами [2] и этерифицированных ПАК, синтезированных поликонденсацией дихлорангидрида 2,5-дикарбометокситерефталевой кислоты с диаминами [9]. Отмечено, что процессы имидизации ПАК и рассматриваемых функциональных производных значительно отличаются по интенсивности протекания. Представляет интерес изучить изменение интенсивности имидизации при замене карбоксильной группы ПАК другими функциональными группами (арилокси-, N-алкил- и N-ариламидной), а также при переходе к солям ПАК, образованным первичными аминами. Тем более, что согласно работам [10, 11] такие функциональные производные доступны реакциям в цепях ПАК и могут быть использованы для получения полиимидов путем термообработки.

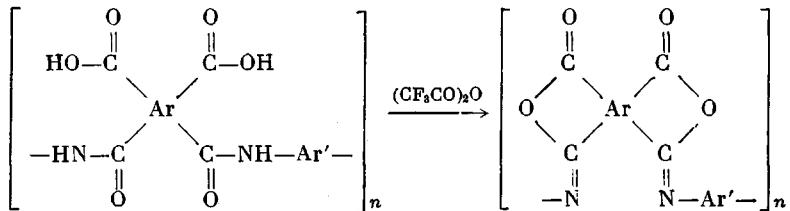
Цель данной работы — установление связей между химической структурой функциональных производных ПАК, скоростями реакций имидизации и уровнем деформационно-прочностных свойств образующихся полиимидов.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие функциональные производные поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты: этиловый и фениловый эфиры; фенил- и метиламиды; тритиламмонийная и трет. бутиламмонийная соли. Исследование проводили на образцах пленок полимеров. Все производные получали реакциями в цепях ПАК.

Пленки аммонийных солей были сформованы из растворов ПАК в N,N-диметилформамиде (ДМФ), в которых была проведена реакция нейтрализации карбоксильных групп полимера аминами

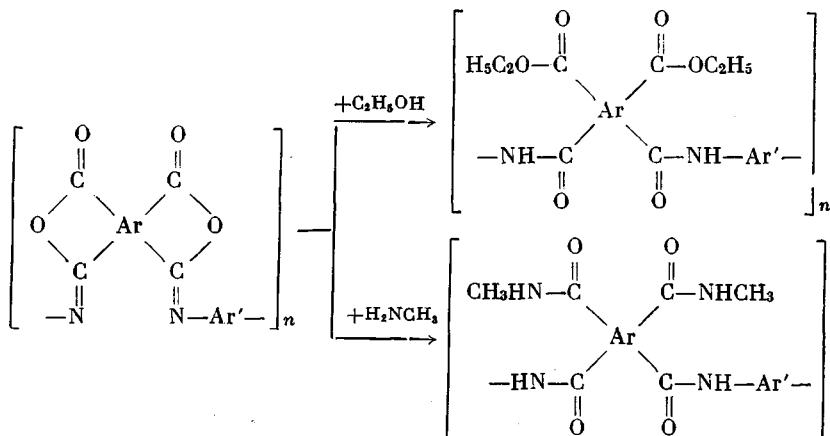


Получение эфиров и амидов ПАК проводили в две стадии. На первой стадии осуществляли дегидратацию ПАК в полиизоимид под действием ангидрида трифторуксусной кислоты



Реакция дегидратации завершается после выдержки пленки ПАК в течение 20 час. в 1 M растворе трифторуксусного ангидрида в бензоле. Полиизоимид нерастворим в органических растворителях, пленки окрашены интенсивно в оранжевый цвет.

Полиизоимид в отличие от полиимода чрезвычайно реакционноспособен: изоимидный цикл легко раскрывается под действием различных нуклеофильных агентов. На второй стадии получения функциональных производных ПАК осуществляли реакцию алкоголиза и аминолиза изоимидного цикла



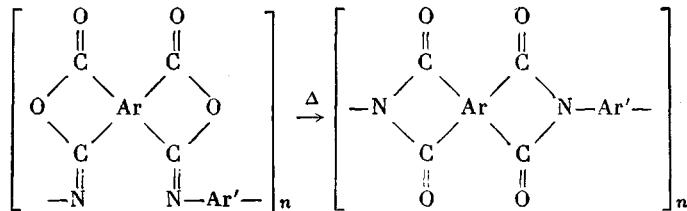
Для этой цели пленки полиизоимида выдерживали при комнатной температуре в реакционной среде, содержащей этиловый спирт, фенол, метиламин и анилин соответственно (табл. 1).

За полнотой химических превращений в цепях полимеров следили с помощью метода ИК-спектроскопии. Из рис. 1 видно, что по завершении реакции алкоголиза в спектре полиизоимида исчезают полосы при 1800 и 920  $\text{см}^{-1}$ , характеристичные для поглощения изоимидного цикла, и появляются полосы при 3300; 1725; 1660  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием амидных и сложноэфирных группировок. В исследуемых случаях реакции в цепях полимеров проходят практически полностью.

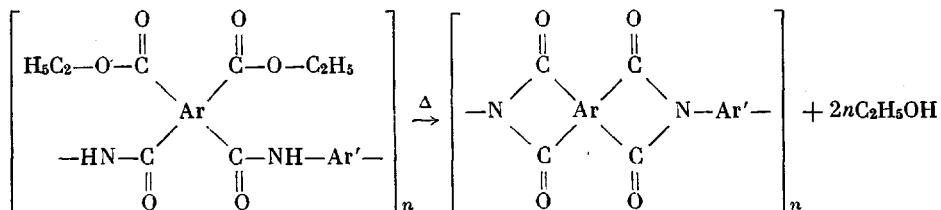
Была исследована кинетика реакций аминолиза и алкоголиза полиизоимида. Кинетические кривые строили по уменьшению оптической плотности полосы поглощения 920  $\text{см}^{-1}$ . В выбранных условиях эксперимента во всех случаях раскрытие изоимидного цикла проходит в присутствии большого избытка воздействующего агента. Эффективные константы скоростей, рассчитанные по уравнению первого порядка [12], приведены в табл. 1. Из представленных данных видно, что в реакциях аминолиза большая скорость соответствует более основному метиламину, а в реакциях алкоголиза — этиловому спирту, менее кислому, чем фенол. Взаимодействие полиизоимида с фенолом в отсутствие катализатора практически не проходит.

Пленки солей амидокислоты окрашены менее интенсивно, чем пленки самой ПАК; пленки эфиров ПАК имеют ярко-желтый цвет; пленки амидов ПАК — бесцветны. Амиды нерастворимы в органических растворителях, растворимость эфиров в ДМФ значительно меньшая, чем у ПАК, соли растворимы в воде и в ДМФ. Деформационно-прочностные характеристики исходной ПАК и ее функциональных производных представлены в табл. 2. Видно, что по уровню прочностных свойств производные, полученные реакциями в цепях, не отличаются значительно от исходного полимера, за исключением метиламида ПАК. По-видимому, деструктивные процессы при проведении этих реакций большого развития не получают.

При термообработке полиизоимид претерпевает реакцию изомеризации



Функциональные производные ПАК при нагревании циклизуются с образованием полиимидов, например



Для достижения высоких степеней конверсии термообработку необходимо вести при постепенном подъеме температуры. На рис. 2 представлены кривые конверсии различных производных ПАК в полиимид, рассчитанные по росту интенсивности характеристической для имидного цикла полосы при 720  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах полимеров. Полученные данные с точностью, обеспечивающей методом ИК-спектроскопии, позволяют утверждать, что процессы имидизации проходят практически полностью. Из рис. 2 видно, что температурные области, в которых осуществляются реакции образования полиимидов, значительно различаются в зависимости от строения функциональных производных ПАК. Области имидизации указаны в табл. 3.

Представляет интерес вопрос об изменении деформационно-прочностных характеристик полимеров в ходе их термической имидизации. Из рис. 3 видно, что пленки амидов и трет.бутиламмонийной соли разрушаются при нагревании до 200°. Для остальных полимеров в определенных температурных областях наблюдается падение, а затем рост прочностных характеристик. В литературе [14] отмечен экстремальный характер рассматриваемых

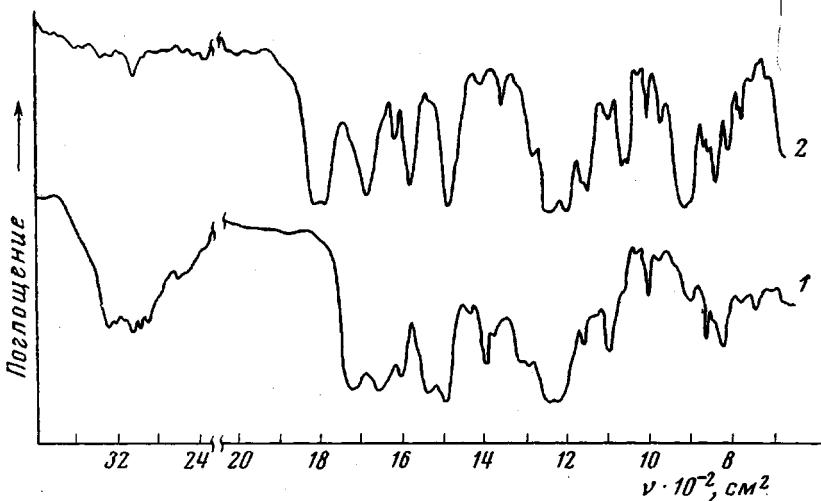


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — этиловый эфир ПАК, 2 — полизоимид

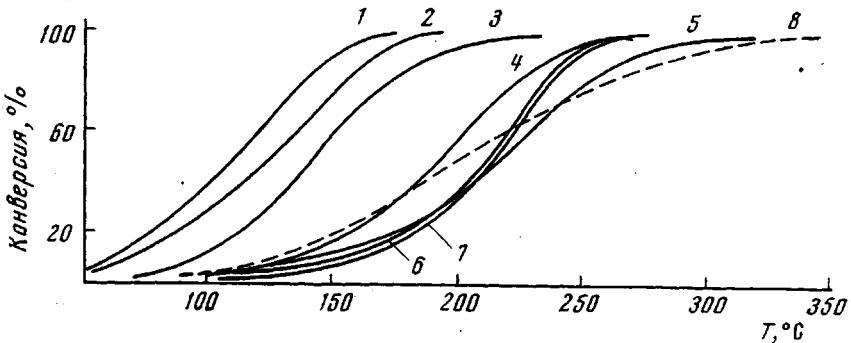


Рис. 2. Кривые конверсии в полизоимид триэтиламмонийной соли ПАК (1); трет.бутиламмонийной соли ПАК (2); фенилового эфира ПАК (3); ПАК (4); этилового эфира ПАК (5); метиламида ПАК (6); фениламида ПАК (7) и полизоимида (8)

зависимостей для случая имидизации ПАК. Падение уровня свойств при этом связано с развитием деструктивной реакции гидролиза амидных связей выделяющейся водой, а возрастание — с протеканием в дальнейшем поликонденсации образовавшихся при гидролизе концевых групп полимерных цепей. Целесообразно обратить внимание на тот факт, что в исследованных случаях уровень свойств понижается более резко, чем для ПАК.

Данные табл. 3 свидетельствуют о значительном влиянии химической структуры циклизующихся групп полимеров на результаты термообработки: относительную легкость имидизации и уровень деформационно-прочностных свойств конечных продуктов. Уровень прочностных свойств целесообразно связать с характером выделяющихся при циклизации низкомолекулярных продуктов. Видно, что во всех случаях, когда выделяются первичные амины, полимеры теряют прочностные свойства. В соответствии с кривыми рис. 3, а можно предполагать, что на начальных стадиях термообработки происходят необратимые деструктивные процессы аминолиза ос-

новных цепей полимеров. Высокие показатели свойств соответствуют полиимиду, полученному на основе триэтиламмонийной соли ПАК. Вероятно, что имидизация этой соли сопровождается интенсивным, но обратимым деструктивным процессом гидролиза основных цепей полимера. О большой интенсивности деструктивного процесса в данном случае позволяет судить сравнение кривых изменения деформационно-прочностных

Таблица 1

Значения эффективных констант скоростей реакций раскрытия изоимидного цикла при 25°

Реагент	Катализатор	Продукт реакции раскрытия изоимидного цикла	Эффективная константа скорости, $\text{мин}^{-1}$	$pK_a$ реагента [13]
Этиловый спирт	—	Этиловый эфир ПАК	$5,38 \cdot 10^{-3}$	16,56
1 M раствор фенола в ДМФ	0,3% триэтиламина и 0,3% трифтормуксусного ангидрида к весу реагента	Фениловый эфир ПАК	$1,10 \cdot 10^{-4}$	9,98
0,3 M раствор метиламина в ДМФ	—	Метиламид ПАК	3,14	10,62
Насыщенные пары анилина	—	Фениламид ПАК	$2,40 \cdot 10^{-5}$	4,58

свойств, соответствующих имидизации ПАК и ее триэтиламмонийной соли. При сопоставлении свойств полиимидов, полученных термообработкой этилового и фенилового эфиров ПАК, следует обратить внимание на трудность удаления фенола из пленки полимера ввиду его малой летучести. Последнее обстоятельство, по-видимому, может иметь значение для развития побочного

Таблица 2

Разрывная прочность  $\sigma$  и удлинение  $\varepsilon$  при разрыве пленок функциональных производных ПАК при 25°

Полимер	$\sigma, \text{kG}/\text{cm}^2$	$\varepsilon, \%$	Полимер	$\sigma, \text{kG}/\text{cm}^2$	$\varepsilon, \%$
Исходная ПАК	900	15	Фениловый эфир ПАК	760	16
Триэтиламмонийная соль ПАК	970	10	Метиламид ПАК	280	3
Трет. бутиламмонийная соль ПАК	1000	40	Фениламид ПАК	900	5
Этиловый эфир ПАК	700	4	Полизоимид	830	12

го деструктивного процесса в большей степени при эlimинировании фенола, чем этилового спирта. Полиимид, выделенный термообработкой полизоимида, сравним по свойствам с полимером, полученным циклизацией ПАК. Таким образом, представленные данные позволяют сделать предположение о неравнозначности побочных реакций: реакции аминолиза основной полимерной цепи приводят к необратимой деструкции полимера, гидролиза и алкоголиза — к обратимой.

Для строгой оценки реакционной способности функциональных производных ПАК было проведено исследование кинетики имидизации в изотермических условиях. На рис. 4 показаны типичные кинетические кривые имидизации этилового эфира ПАК, построенные по возрастанию оптиче-

ской плотности полосы поглощения  $720 \text{ см}^{-1}$ . Видно, что имидизация резко замедляется с ростом степени превращения. Плато на кривых в данном случае соответствуют конверсии в полиимид на 68; 75; 89%, т. е. реакция заканчивается задолго до достижения 100%-ной конверсии.

В связи с этим при расчете констант скоростей имидизации функциональных производных ПАК возникают те же трудности, что и при циклизации

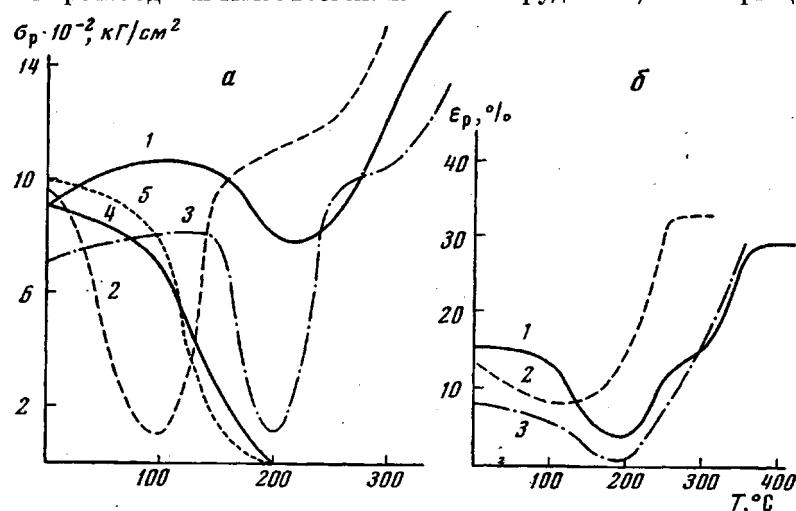


Рис. 3. Кривые изменения разрывной прочности (а) и удлинения при разрыве (б) пленок полимеров в ходе термообработки ПАК (1); триэтиламмонийной соли ПАК (2); этилового эфира ПАК (3); фениламида ПАК (4) и трет.бутиламмонийной соли ПАК (5)

ции ПАК [2, 3, 5]. При проведении исследования нас интересовало влияние химической структуры циклизующихся групп на скорость имидизации. Вполне допустимо предположить, что на начальных стадиях реакции скорость определяется в основном химическим строением полимера. Представлялось целесообразным провести расчет констант скоростей имидизации по

Таблица 3  
Деформационно-прочностные свойства пленок полиимидов при  $25^\circ$

Исходный полимер	Температурная область циклизации, $^\circ\text{C}$	$\sigma$ , $\text{kG}/\text{см}^2$	$\epsilon$ , %	Выделяющийся при циклизации низкомолекулярный продукт
Триэтиламмонийная соль ПАК	75–170	1550	33	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$
Трет.бутиламмонийная соль ПАК	85–175	Деструктивный процесс		$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Фениловый эфир ПАК	125–205	700	11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
ПАК	150–270	1500	30	$\text{H}_2\text{O}$
Этиловый эфир ПАК	175–310	1300	30	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Метиламид ПАК	185–265	Деструктивный процесс		$\text{CH}_3\text{NH}_2$
Фениламид ПАК	185–265	То же	20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
Полизоимид	150–350	1230		—

уравнению первого порядка, считая справедливым допущение о постоянстве константы скорости на начальных стадиях реакции [2]. Экспериментальные величины констант скоростей и энергий активации представлены в табл. 4. Для удобства сравнения приводятся также расчетные константы, соответствующие одной и той же температуре ( $161^\circ$ ).

При обсуждении данных табл. 4 целесообразно рассматривать циклизацию как нуклеофильную реакцию ацилирования первичного амида производным карбоновой кислоты. Согласно имеющимся в литературе представлениям [15], реакционная способность производных карбоновых кислот понижается для некатализируемых реакций в ряду  $\text{COOH} > \text{COOR}$  ( $\text{R}$  — ал-

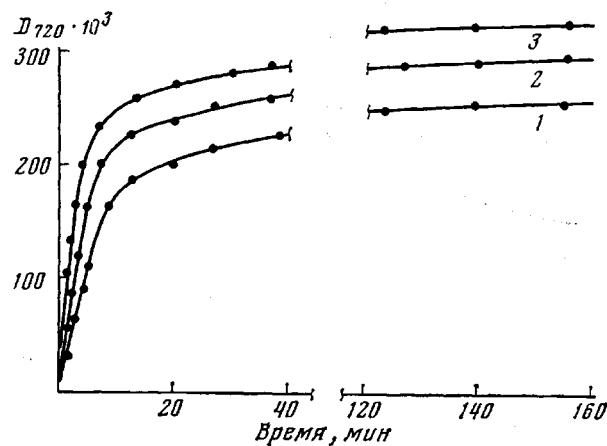


Рис. 4. Кинетические кривые имидизации этилового эфира ПАК при 232 (1), 240 (2) и 250° (3)

кил)  $> \text{COO}^-$  в соответствии с уменьшением положительного заряда на карбонильном углеродном атоме. Наблюдаемое повышение величин констант скоростей для случая триэтиламмонийной соли по сравнению с ПАК можно, по всей вероятности, объяснить катализитическим влиянием на реакцию выделяющегося амина. Полученные данные согласуются с результатами работы [16], показавшей, что под влиянием третичных аминов имидизация ПАК осуществляется в области более низких температур. Необходимо остановиться на падении величин констант скоростей в ряду фениловый эфир  $>$  ПАК  $>$  этиловый эфир. Изменение величины константы скорости реакции при переходе от ПАК в недиссоциированной форме к ее этиловому эфиру

Таблица 4  
Константы скоростей и энергии активации начальных стадий имидизации ПАК и ее производных

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Константы скорости, $\text{мин}^{-1}$	$E_a, \text{ккал/моль}$	Константы скорости при 161°, $\text{мин}^{-1}$
Триэтиламмоний-ная соль ПАК	146	0,0601	25,4	0,473
	154	0,1066		
	161	0,1732		
Фениловый эфир ПАК	163	0,0795	26,2	$6,85 \cdot 10^{-2}$
	175	0,1896		
	184	0,3312		
ПАК	161	0,0192	26,0	$1,92 \cdot 10^{-2}$
	177	0,0496		
	188	0,1045		
Этиловый эфир ПАК	232	0,0327	28,2	$3,53 \cdot 10^{-4}$
	240	0,0561		
	250	0,0900		
Полиизоимид	310	0,0146	45,9	—
	330	0,0546		
	340	0,1035		

отвечает ряду активности. Повышенная реакционная способность фенилового эфира может быть, на наш взгляд, обусловлена в данном случае известным фактом рассеивания С-эффекта эфирного кислорода [17] и, следовательно, повышением положительного заряда на карбонильном углероде. Обращает на себя внимание низкая скорость изомеризации полиизоимида в полиимид и большая энергия активации этой реакции.

Таким образом, химическое строение функциональных производных ПАК и особенности механизмов циклизации определяют скорость и температурные пределы имидизации, а соотношение скоростей имидизации и побочных деструктивных реакций — уровень свойств конечных полиимидов. Вопрос о вкладе различных факторов физической и химической природы на результаты процесса имидизации ПАК является важным и требует дальнейшего развития.

Растворители — ДМФ и бензол — сушили кипячением над гидридом кальция и перегоняли. Использовали диангидрид пиromеллитовой кислоты с т. пл. 285–286° (из уксусного ангидрида) и 4,4'-диаминодифениловый эфир с т. пл. 189–190° (из водного этилового спирта). Трифтормускусный ангидрид сушили  $P_2O_5$  и перегоняли; т. кип. 40°. Триэтиламиин, трет.бутиламин и анилин сушили KOH и перегоняли; т. кип. 89, 45 и 184° соответственно. Фенол перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 182°, т. пл. 41°. Этиловый спирт абсолютизировали бензолом.

ПАК получали в виде 12%-ного раствора в ДМФ с  $[\eta]=3,3-3,5 \text{ дL/g}$ , прибавляя при перемешивании диангидрид пиromеллитовой кислоты к раствору 4,4'-диаминодифенилового эфира. Из 4%-ных растворов ПАК поливом на стеклянную подложку формовали пленки толщиной 5–7  $\mu\text{m}$  для спектральных исследований и 35–37  $\mu\text{m}$  — для определения прочностных свойств. Растворы солей, из которых формовали пленки, приготавливали смешением 2%-ных растворов ПАК и 0,03 н. растворов аминов в ДМФ в количествах, необходимых длянейтрализации карбоксильных групп.

Для получения образцов полиизоимида пленки ПАК помещали на 20 час. в 1 M раствор трифтормускусного ангидрида (ТФУА) в ДМФ при 25°. Пленки полиизоимида отмывали от ТФУА в течение 1 суток бензолом.

Для получения образцов эфиров и амидов ПАК пленки полиизоимида обрабатывали нуклеофильными агентами в условиях, представленных в табл. 1. Для удаления избытка реагентов пленки полимерных продуктов отмывали в бензоле в течение 1 суток.

Во всех случаях перед термообработкой пленки полимеров высушивали до постоянного веса в вакууме 1–3 тор при комнатной температуре. Термообработку осуществляли в двух режимах: при скорости подъема температуры 1 град/мин в вакууме 1–2 тор и в изотермических условиях, как и в работе [3].

ИК-спектры образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре UR-20. Степени превращения при имидизации определяли как отношение оптической плотности выбранной характеристической полосы поглощения к ее предельному значению, достижимому в ходе термообработки образца в течение 30 мин. при температуре, соответствующей верхнему пределу области имидизации. Для расчета констант скоростей использовали начальные участки кинетических кривых, для которых степени конверсии составляли до 50–70% и были на ~20% меньше предельно достижимых. Погрешность при определении констант скоростей составляла не более  $\pm 5\%$ , энергий активации —  $\pm 10\%$ . Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ-3 [18].

Авторы выражают благодарность М. И. Бессонову и Л. А. Лайусу за внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrastidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
2. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gray, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1 2607, 1966.
3. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Калистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
4. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
5. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаум, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., A9, 612, 1967.

7. Н. А. Адро́ва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 22.
8. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адро́ва, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., Б10, 272, 1968.
9. Е. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. Н. Лаврова, С. А. Баранова, В. П. Аксенова, А. С. Чеголя, Высокомолек. соед., А13, 833, 1971.
10. W. E. Tatum, Пат. США 3261811, 1966; РЖХим, 1968, 2C232П.
11. R. J. Angelo, W. E. Tatum, Пат. США 3316212, 1967; РЖХим, 1968, 19C264П.
12. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 153.
13. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 126, 136, 139.
14. Л. Н. Коржавин, Диссертация, 1971.
15. К. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 398.
16. Г. А. Катаев, Н. Л. Батурина, Труды Томского ун-та, Томск, 1973, вып. 8, стр. 168.
17. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1962, стр. 445.
18. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.