

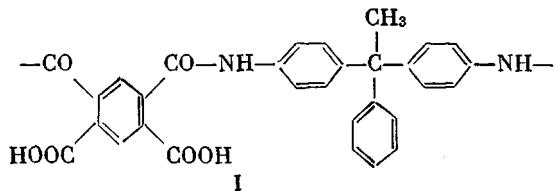
УДК 541.64:543.422(27+4)

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИМИДИЗАЦИИ  
И ДЕСТРУКЦИИ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИАМИДОКИСЛОТА — РАСТВОРИМЫЙ ПОЛИИМИД МЕТОДАМИ  
ПМР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

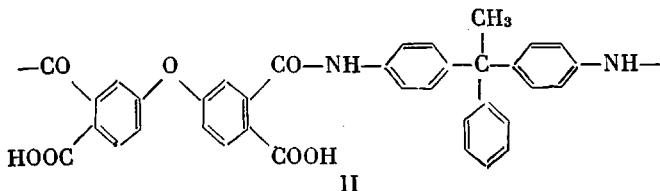
*В. М. Денисов, А. И. Кольцов, Н. В. Михайлова,  
[В. Н. Никитин],  
М. И. Бессонов, Н. А. Глухов, Л. М. Щербакова*

С помощью ПМР и ИК-спектров изучены процессы имидизации и деполиконденсации в растворах и пленках полиамидокислот, полученных поликонденсацией бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана с пиromеллитовым диангидридом и диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида. Определены предельная глубина имидизации ( $\geq 98\%$  имидизованных звеньев для пленок при  $250^\circ$ ) и энергия активации имидизации (21 и 23 ккал/моль для растворов и пленок соответственно). Характер кинетических кривых типичен для реакций первого порядка вплоть до степени имидизации  $\sim 80\%$ . Зафиксировано резкое падение среднечисленной степени поликонденсации (до нескольких единиц) при нагревании полиамидокислот в растворе. Дальнейшее прогревание образцов, переведенных из растворов в пленки, приводит к возрастанию степени поликонденсации.

При исследовании имидизации полиамидокислот (ПАК) и других сопутствующих химических превращений до сих пор не использованы богатые возможности метода ЯМР высокого разрешения. Информация, содержащаяся в спектрах ЯМР высокого разрешения, вполне доступна в случае систем ПАК — растворимый полиимид (ПИ) на любой стадии имидизации\*. Основной задачей нашей работы является изучение кинетики и предельной глубины термической имидизации ПАК. Другая цель — поиск спектроскопического (ПМР) критерия деструкции ПАК, пригодного для количественного изучения изменения молекулярной массы полимера. В настоящей статье представлены данные ПМР и ИК-спектров по кинетике и глубине протекания указанных процессов в растворах и пленках на примере двух ПАК, полученных поликонденсацией бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана с пиromеллитовым диангидридом (система I) и с диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида (система II) [2].



\* Ранее ПМР был применен к системам ПАК — нерастворимый ПИ на начальной стадии имидизации [1].



Термическую имидизацию пленок ПАК проводили на воздухе, а растворов — в стандартных запаянных ампулах для съемки спектров ПМР. Для получения спектров ПМР пленки растворяли; ИК-спектры образцов снимали в растворах и пленках.

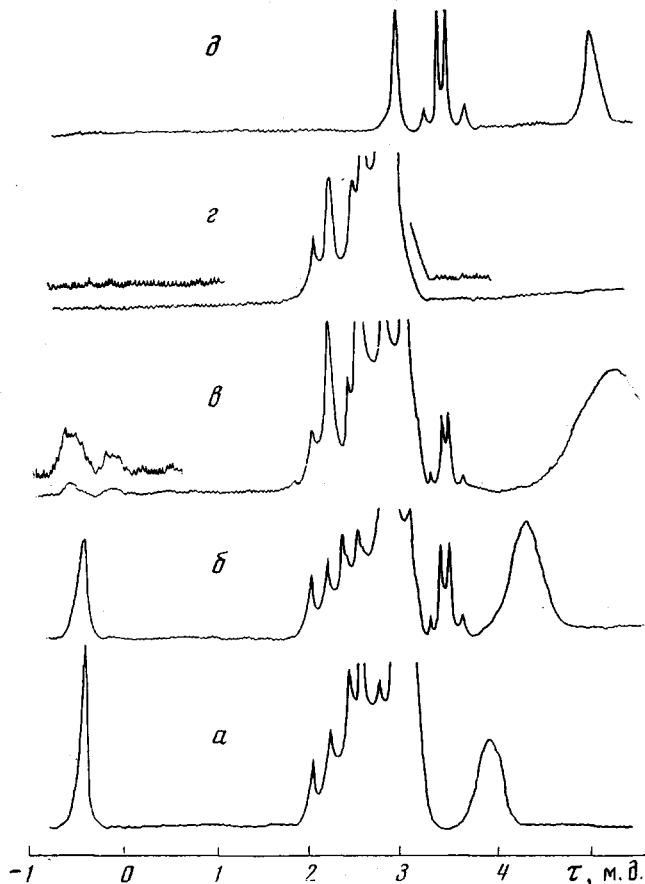


Рис. 1. Спектры ПМР растворов в ДМАА полимера II на разных стадиях термической имидизации:

*a* — исходный раствор; *b*, *c* — растворы, прогретые при 180° в течение 10 и 150 мин.; *e* — раствор полимера, прогретого в виде пленки при 250° в течение 50 мин.; *d* — раствор бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана (сигнал группы NH<sub>2</sub> расположен при  $\tau=5,0$  м. д.)

В качестве растворителя использовали предварительно осущененный ДМАА. Концентрация растворов близка к 10% по весу. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10, а спектры ПМР — на спектрометре C-60HL при комнатной температуре. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов растворителя и переводили в шкалу  $\tau$ . Относительные интенсивности сигналов ПМР измеряли по высоте с периодическим контролем с помощью интегратора спектров.

На рис. 1 показаны спектры ПМР растворов системы ПАК — ПИ в зависимости от времени и условий прогревания. Основные изменения спектра сводились к следующему. Интенсивность сигнала амидных протонов ( $-0,40$  м.д.) падала со временем прогревания, а общий сигнал подвижных протонов карбоксильных групп, воды, а также концевых аминогрупп ( $>3,5$  м.д.) возрастал и смешался к большим полям, что отражало увеличение концентрации воды и уменьшение содержания карбоксильных групп в процессе имидизации [1]. Кроме того, уже в первые минуты прогревания появлялся и быстро достигал некоторой предельной интенсивности новый

сигнал 3,42 м.д., являющийся квартетом. Этот сигнал можно приписать ароматическим протонам концевых групп  $-C_6H_4NH_2$ , появляющимся при деструкции (точнее — деполиконденсации) полимера, что четко подтверждается наличием такого же сигнала в спектре исходного диамина — бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана (рис. 1, *d*). Таким образом, спектры ПМР позволяют определить концентрацию не только амидных, но и концевых групп полимера, т. е. среднечисленную молекулярную массу \*, если степень поликонденсации не превышает 40. Доля сохранившихся амидных групп  $p_a$  определяли по формулам  $p_a=15I_a/2$  и  $p_a=19I_a/2$  для полимеров I и II соответственно (здесь  $I_a$  — интенсивность сигнала групп  $-NHCO-$ , отнесенная к интенсивности ПМР всех ароматических протонов).

Доля концевых атомов азота  $p_k$  полимеров I и II определяли из соотношений  $p_k=15I_k/8$  и  $p_k=19I_k/8$ , где  $I_k$  — интенсивность сигнала ароматических протонов концевых групп  $-C_6H_4NH_2$ , отнесенная к интенсивности ПМР всех ароматических протонов. Величина  $1/2p_k$  равна среднечисленной степени поликонденсации  $\bar{n}$ , поскольку повторяющееся звено полимера содержит два атома азота.

ИК-спектры дают независимую информацию о глубине процесса имидизации [1, 3] как по усилению полос поглощения имидного цикла при 1780, 1380 и 730  $\text{cm}^{-1}$ ,

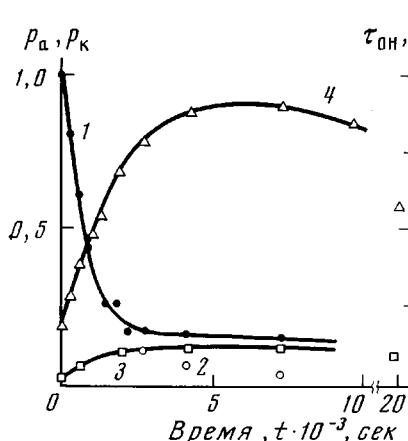


Рис. 2

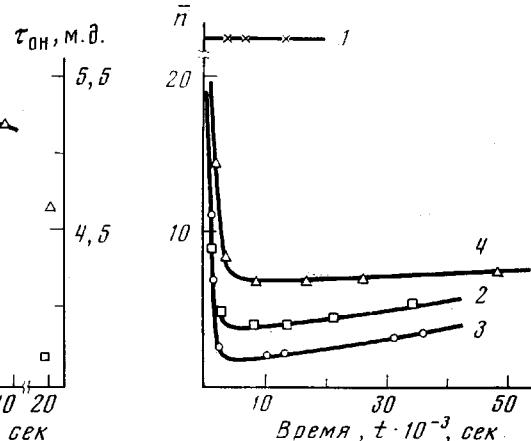


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика изменения (по данным ПМР) суммарной доли различных амидных групп (1) и доли о-карбоксиамидных групп (2), доли концевых атомов азота (3) и химического сдвига тон (4) сигнала подвижных протонов полимера II в растворе в ДМАА при 180°.

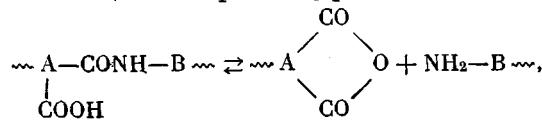
Рис. 3. Кинетика изменения среднечисленной степени поликонденсации полимера II при 180° в пленке (1), в сухом (2) и влажном растворах (3), а также в сухом растворе при 150° (4)

так и по падению интенсивности полос групп NH в области 3280 и 1540  $\text{cm}^{-1}$ . Долю имидизованных звеньев  $p_i$  в пленках определяли по оптической плотности имидной полосы, отнесенной к оптической плотности этой полосы в образце, прогретом до 250—350°, когда процесс имидизации близок к завершению (см. рис. 6)  $p_i=D_v/(D_v)_{250}$ . В растворе долю имидизованных звеньев определяли по формуле  $p_i=K_v/(K_v)_{250}$ , где  $K_v$  — коэффициент поглощения имидной полосы в исследуемом растворе,  $(K_v)_{250}$  — коэффициент поглощения имидной полосы в растворе из пленки, прогретой в области 250—350°.

**Растворы ПАК.** На рис. 2 изображены типичные зависимости концентрации амидных и концевых групп от времени. Судя по концентрации концевых групп  $-C_6H_4NH_2$ , степень поликонденсации  $\bar{n}$  полимера II при повышении температуры быстро уменьшается до нескольких единиц и далее очень слабо возрастает со временем прогревания (рис. 3). Столь сильное

\* Это относится и к другим ПАК, поскольку сигналы ПМР концевых групп  $-C_6H_4NH_2$  существенно смешены к большим полям относительно сигналов срединных фрагментов  $-C_6H_4-NHCO-$  вследствие большей электронодонорной способности аминогруппы. Отсутствие сигнала концевых групп в спектре ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира [1] указывает на сохранение сравнительно высокой молекулярной массы ПАК на начальной стадии имидизации при 120° и ниже в условиях тщательной осушки растворителя.

понижение молекулярной массы было ранее зафиксировано химическим путем для другой растворимой системы ПАК – ПИ [4]. В присутствии ~2% воды (по объему) деполиконденсация достигает большей глубины (рис. 3). Аналогично, в полимере I за 20 мин. прогревания при 180° значение  $\bar{n}$  падает с 30 или более до 6. В присутствии 2% воды  $\bar{n}$  уменьшается до 3. Влияние воды сводится, возможно, к гидролизу диангидридных концов цепи и смещению вправо [4] равновесия [5]



где А и В обозначают соответственно диангидридные и диаминные остатки.

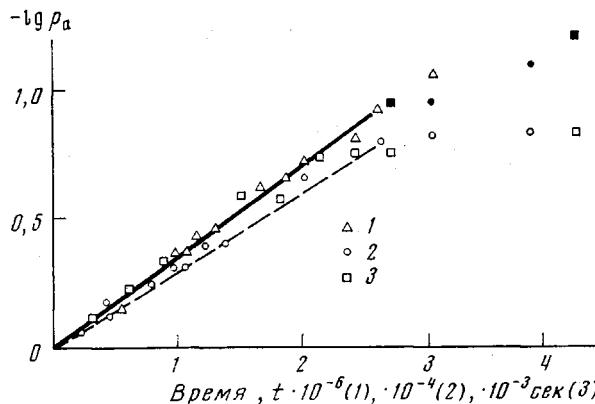


Рис. 4. Кинетика расходования амидных групп в растворе полимера II в полулогарифмических координатах при 80° (1), 150° (2) и 180° (3) по данным ПМР. Темные значки соответствуют доле *o*-карбоксиамидных групп

На рис. 4 кинетика расхода амидных групп системы II представлена в координатах  $-\lg p_a$  – время. Вплоть до пятикратного сокращения  $p_a$  сохраняются прямолинейные зависимости, типичные для реакций первого порядка. По наклону прямых на рис. 4 определены константы скорости расхода амидных групп:  $8,1 \cdot 10^{-7}$ ;  $7,4 \cdot 10^{-5}$  и  $8,1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$  при 80, 150 и 180° соответственно. Каждая из этих величин складывается из констант скоростей имидизации и деполиконденсации. Однако, учитывая, что во втором процессе расходуется лишь ~10% амидных групп при 180° (рис. 2) и еще меньше при более низких температурах\* (рис. 3), приведенные выше суммарные константы можно принять приблизительно равными константам скорости имидизации. Температурная зависимость этой константы скорости выражается формулой  $k = 10^7 \cdot \exp(-21000/RT)$ , сек $^{-1}$ . Данные для системы I и ДМАА существенно не отличаются от приведенных на рис. 4, за исключением того, что скорость имидизации для I в 1,2–1,3 раза выше, чем для II при тех же температурах.

При больших глубинах имидизации в растворе, когда сигнал исходных *o*-карбоксиамидных групп ПАК (~0,40 м.д.) уменьшается в ~5 раз, в области поглощения амидных протонов становятся заметными новые сигналы, суммарная интенсивность которых слабо зависит от времени прогревания и составляет 5–10% от интенсивности сигнала групп  $-\text{NHCO}-$  исходных ПАК (рис. 1, б). Эти сигналы можно приписать группам

\* Это согласуется с результатами работы [4], полученными в сходных условиях: скорость деполиконденсации ниже, чем скорость имидизации и быстрее убывает с понижением температуры.

$\text{—NHCO—}$ , химически неэквивалентным исходным и менее склонным к имидизации. Такие группы находятся, видимо, в участках цепи, где нет карбоксильной группы. В качестве примера укажем на фрагмент  $\sim \text{A}(\text{CONHB} \sim)_2$  [6]. Кроме того, необычные амидные группы могут образоваться при взаимодействии активных групп полимера с диметиламином и уксусной кислотой — продуктами термической деструкции растворителя ДМАА (см. ниже).

Отклонение временных зависимостей  $-\lg p_a$  ( $p_a$  — доля всех амидных групп) от прямой линии на поздней стадии имидизации (рис. 4) связано

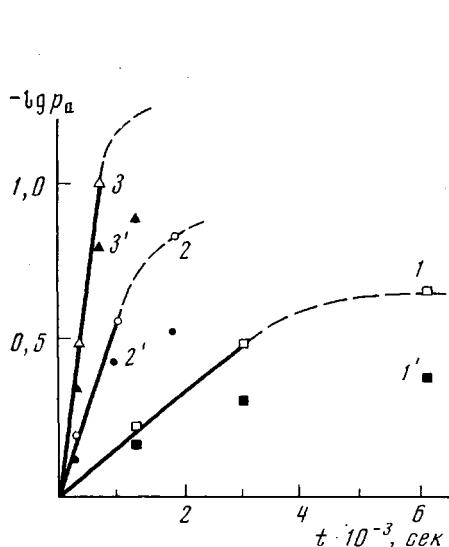


Рис. 5

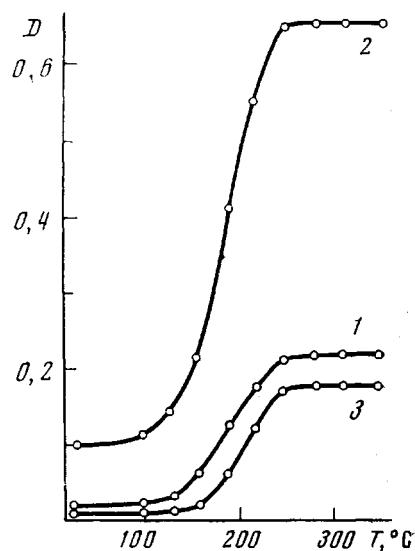


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика расходования амидных групп полимера II в пленке в полулогарифмических координатах по данным ПМР (1–3) и ИК-спектров (1'–3') при 160 (1, 1'), 180 (2, 2') и 220° (3, 3')

Рис. 6. Изменение оптической плотности полос поглощения 1780 (1), 1380 (2) и 730 см<sup>-1</sup> (3) в зависимости от температуры нагревания пленки ПАК I. При каждой заданной температуре образец выдерживали 30 мин.

с присутствием в полимерах неэквивалентных групп NHCO. Аналогичная зависимость доли исходных  $\alpha$ -карбоксиамидных групп с сигналом ПМР при  $-0,40$  м.д. сохраняет прямолинейность при больших глубинах имидизации (рис. 4). Отклонение от прямолинейности в конце кривых можно объяснить вкладом реакции второго порядка [4].

Общий расход амидных групп при длительном прогревании растворов ПАК (до 10 час. при 150–190°) составляет по данным ПМР 85–90% от исходного количества, причем на деструкцию полимера тратится 5–10% амидных групп, а остальные группы (~80%) расходуются на имидизацию. Этот результат согласуется с данными ИК-спектров (полоса 1780 см<sup>-1</sup>) в тех же условиях: доля имидных циклов близка к 75% \* от максимально достижимой.

Представляет интерес немонотонная зависимость химического сдвига сигнала подвижных протонов  $\tau_{\text{он}}$  от времени прогревания (рис. 2). Понижение  $\tau_{\text{он}}$  при длительном прогревании в области большой глубины имидизации можно объяснить накоплением уксусной кислоты — продукта гидролиза растворителя ДМАА. На раннем этапе имидизации влияние накопления уксусной кислоты на  $\tau_{\text{он}}$  перекрывается более сильным и про-

\* Степень имидизации, оцененная по интенсивности полосы 730 см<sup>-1</sup>, оказывается несколько меньшей.

тивоположным эффектом уменьшения количества карбоксильных групп полимера. Гидролиз растворителя был воспроизведен в модельных условиях. Сигнал ПМР воды (6,27 м.д.), добавленной в небольшом количестве (~5%) к ДМАА, смещается на 0,5 м.д. к малым полям за 5 час. при 180°. При этом в спектре появляются слабые синглетные сигналы 8,18 и 7,50 м.д., которые можно приписать метильным группам уксусной кислоты и диметиламина — продуктам гидролиза ДМАА. Судя по интенсивности этих сигналов, гидролизуются 2—3% молекул ДМАА. Деструкция растворителя резко замедляется при понижении температуры. Очевидно, что скорость имидизации при высокой температуре, оцененная на начальном этапе процесса по изменению  $\tau_{\text{он}}$  [1], должна быть занижена. Это подтверждается опытом: скорость, измеренная по  $\tau_{\text{он}}$ , в 2—3 раза ниже, чем определенная по интенсивности сигнала амидных групп.

**Пленки из ПАК.** На рис. 5 приведены кинетические данные по термической имидизации ПАК II, полученные по ПМР- и ИК-спектрам. Предполагается, что амидные группы расходуются только в процессе имидизации ( $p_a = 1 - p_n$ ), поскольку в пленках, в отличие от растворов \*, заметная деполиконденсация не была обнаружена (рис. 3). Зависимости на рис. 5 прямолинейны от  $p_a = 1$  до  $p_a = 0,3 - 0,4$ , в отличие от растворов при тех же температурах, где линейность сохраняется вплоть до  $p_a = 0,2$  (рис. 4). Наблюдается систематическое расхождение значений  $p_a$ , измеренных по ПМР и ИК-спектрам: в первом случае  $p_a$  оказывается меньшей. Расхождение, причина которого пока не ясна, максимально на средней стадии имидизации (0,10—0,15). По наклонам прямолинейных участков кривых на рис. 5 определены константы скорости имидизации, равные  $4,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-3}$  и  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  при 160, 180 и 200° соответственно. Температурная зависимость константы скорости выражается формулой  $k = 10^8 \cdot \exp(-23000/RT) \text{ сек}^{-1}$ . Заслуживает внимания близость значений предэкспоненциального множителя и энергии активации имидизации для различных ароматических ПАК как в растворах, так и в виде пленок [1, 4, 7—10]. Этот факт обусловлен, несомненно, внутризвенным характером циклической имидизации. При длительном прогревании пленок при 160—200°, как и растворов (см. выше), в спектрах ПМР наблюдаются сигналы неэквивалентных амидных групп.

Для определения предельной глубины имидизации сняты спектры ПМР ПИ (рис. 1, г), полученных при прогревании пленок при 250° в течение 30 мин., когда изменение интенсивности полос имидного цикла в ИК-спектре прекращается (рис. 6). Отсутствие выделяющихся на фоне шума сигналов ПМР амидных групп позволяет заключить, что исходная интенсивность амидного поглощения падает в 40 или более раз. Это соответствует имидизации на глубину 98% или более.

Приблизительно столь же высокая степень имидизации зафиксирована методом ПМР и для прогретых при 250° пленок из полимеров I и II, предварительно нагретых в растворе при 180°. Все сигналы ПМР в области поглощения групп  $-\text{NHCO}-$  исчезают. Исчезает также и сигнал концевых групп  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , и спектр на рис. 1, в изменяется к виду, изображенному на рис. 1, г. Это подтверждает, что при высокой температуре в пленках происходит не только дополнительная имидизация наиболее устойчивых амидных групп, но и рост степени поликонденсации в результате взаимодействия коротких цепей [11].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A16, 2506, 1974.
2. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., B17, 330, 1975.

\* В работе [4] деструкция обнаружена и в пленках.

3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
  4. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечеев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
  5. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 1863, 1971.
  6. W. Wrastidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
  7. J. Kreuz, A. Endrey, F. Gay, C. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
  8. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
  9. R. Delasi, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2909, 1972.
  10. Т. И. Борисова, Н. А. Адррова, Н. А. Никонорова, Высокомолек. соед., Б16, 621, 1974.
  11. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 587, 1967.
-