

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 8

УДК 541.64 : 542.954

### О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПАДА ПОЛИИМИДОВ

*П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков,  
С. В. Виноградова*

#### Обзор

Рассмотрен механизм образования полииimidов двухстадийной поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Показано, что особенности этого сложного процесса, слагающегося из ряда последовательно-параллельных реакций, обусловлены, главным образом, неустойчивостью образующейся на первой стадии полиамидокислоты.

Анализ работ, посвященных исследованию термостойкости полимеров и обобщенных в многочисленных монографиях и обзорах, показывает, что в подавляющем числе работ по термостойким полимерам рассматриваются их термо- и термоокислительная деструкция, а гидролитическим процессам, особенно при повышенных температурах, уделено значительно меньше внимания.

Исходя же из определения понятия «термостойкости» как «пределной температуры, при которой происходит изменение химической структуры полимера, отражающееся на его свойствах» [1], очевидно, не имеет значения причина, вызывающая эти изменения: термический (радикальный) или гидролитический (ионный) процессы. По-видимому, безразлично также, идет ли деструкция или сплавление полимерных цепей под влиянием чисто термических или термоокислительных процессов, под действием УФ-или ионизирующего облучения и т. п.

В полимерах конденсационного типа гетеросвязи часто оказываются гидролитически менее прочными, чем термически, поэтому их термостойкость может лимитироваться устойчивостью к ионным, а не к радикальным воздействиям. В полной мере это относится к полииimidам, содержащим гидролитически не очень устойчивый имидный цикл и обычно синтезируемым через промежуточную стадию нестабильной полиамидокислоты (ПАК). Поэтому большое значение представляют исследования, направленные на изучение гидролитической деструкции ПАК и полииimidов и непосредственно связанного с этим механизма образования этих полимеров, которые и стали предметом настоящего обзора.

#### Механизм распада полииimidокислот

Первые работы [2, 3], посвященные синтезу и свойствам ПАК, показали, что ПАК разлагаются при хранении их в растворе, причем распад ускоряется при добавлении воды, мономеров и повышении температуры. Авторы предложили сложную схему возможных и равновероятных процессов, протекающих при деструкции ПАК, описывающуюся 15 константами скоростей. Последующие многочисленные исследования [4–9], проведенные на качественном уровне (основным критерием было относительное изменение вязкости растворов полимеров), были посвящены поискам наибо-

лее вероятных процессов, протекающих при хранении ПАК, причем, как было показано, ПАК деструктируют не только в растворе, но и в твердом состоянии.

В указанных работах были воспроизведены основные результаты работы Фроста с сотр. [2, 3] и представлены новые данные, усложнившие общую картину. Это привело к тому, что в настоящее время не существует единой точки зрения о процессах, происходящих при хранении ПАК в растворах. Достаточно привести для примера одну из последних работ [10], в которой утверждается, что в растворах ПАК как при нагревании, так и при комнатной температуре протекает единственный процесс — имидизация. Основываясь на вышеизложенном, представляется целесообразным остановиться подробно на механизме распада ПАК.

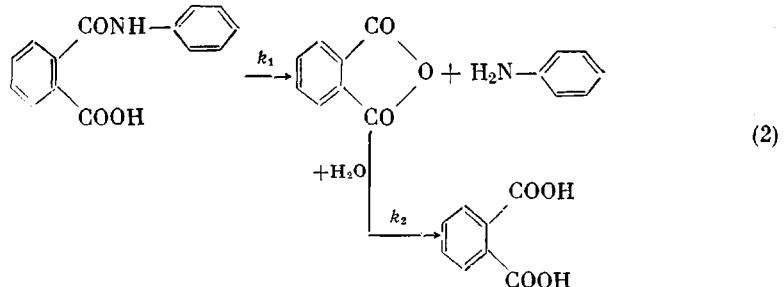
Формально-кинетический механизм распада ПАК был исследован нами на примере низкомолекулярного модельного соединения, с последующей проверкой полученных результатов на полимерной системе [11]. В качестве низкомолекулярного соединения, моделирующего повторяющееся звено ПАК, была выбрана N-фенилфталаминовая кислота (ФК). Кинетические данные по распаду ФК в кислых средах представлены на рис. 1.

На оси абсцисс нанесена шкала pH, переходящая в сильноакислых средах в функцию кислотности  $H_A$  [13]. Ранее [14] сложная зависимость рис. 1 была описана уравнением

$$k_{\phi} = \frac{k_{\text{ист}}^0 + k_{\text{ист}}^{H^+} \cdot c_{H_3O^+}}{1 + K_d/h_A + h_A/K_{BH_3^+}}, \quad (1)$$

где  $k_{\text{ист}}^0$ ,  $k_{\text{ист}}^{H^+}$  — константы скорости процесса по внутримолекулярному и специальному кислотному катализу, не зависящие от состава среды-катализатора;  $K_d$  — константа диссоциации ФК;  $K_{BH_3^+}$  — константа основности амидной связи при протонировании по кислороду,  $c_{H_3O^+}$  — концентрация ионов гидроксония,  $h_A = -\lg h_A$  [13].

Уравнение (1) выведено в предположении [14], что ФК в водных растворах кислот распадается по механизмам внутримолекулярного и специфического кислотного катализа, причем нереакционноспособные формы реагента образуются при диссоциации ФК (область  $\text{pH} > 3$ ) и при протонировании амидной связи по кислороду (область  $H_A < -3$ ). Реакционноспособными формами являются недиссоциированная форма ФК и протонированная по амидному азоту (либо комплекс  $H_3O^+$  с азотом амидной группы). Важным результатом работы [14] является доказательство образования фталевого ангидрида в качестве промежуточного продукта реакции в области не только внутримолекулярного [15–17], но и специфического кислотного катализа. Промежуточное образование фталевого ангидрида при распаде ФК в водных растворах кислот ставит под сомнение необходимость участия воды в лимитирующей стадии и приводит к следующей схеме процесса:



Для проверки применимости предложенного механизма для полiamидокислот была изучена кинетика распада ПАК на основе анилинфлуорена и

диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана в слабокислых растворах. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

Изменение распада ПАК в зависимости от pH среды показывает характерную для внутримолекулярного катализа зависимость [12, 14–17] и описывается уравнением (1). Это позволяет переносить закономерности, полученные при изучении модельных соединений, на полимер.

Таким образом, ПАК при хранении в неводном растворителе или в твердом состоянии находится в недиссоциированной реакционноспособной форме и может распадаться по внутримолекулярному механизму. Подобная точка зрения была высказана Фростом и Кессе еще в 1964 г. [3]. Однако

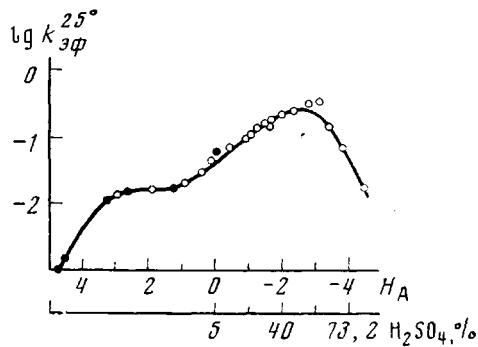


Рис. 1

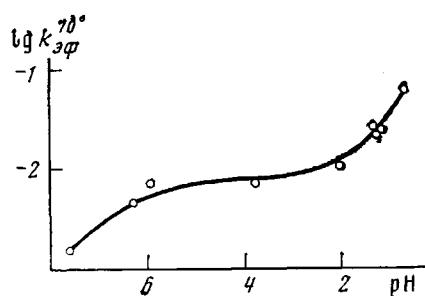


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg k_{3\phi}$  (мин<sup>-1</sup>) распада фталаниловой кислоты от концентрации (функции кислотности  $H_A$ ) серной кислоты (темные точки – данные из работы Моравца и Шаффера [12])

Рис. 2. Зависимость  $\lg k_{3\phi}$  (мин<sup>-1</sup>) распада ПАК на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана от pH среды

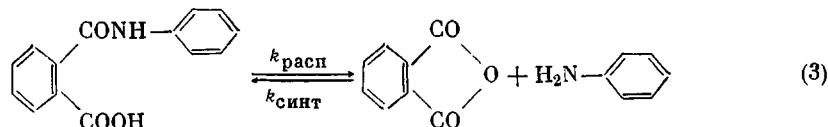
в последующих исследованиях преобладает мнение о бимолекулярном характере деструкции, т. е. гидролизе амидных связей водой. Данные этих работ не исключают, а в некоторых случаях подтверждают мономолекулярный характер распада ПАК. Действительно, тщательная осушка растворителей, не предотвратившая распад ПАК [9], по-видимому, свидетельствует о мономолекулярном механизме распада.

Гидролиз амидных групп ПАК также плохо согласуется с образованием при разложении ПАК и ее производных ангидрида или полимерных осколков с концевыми ангидридными группами, обнаруженных при исследовании как полимерных, так и модельных систем \* [14, 18–20]. Прямым подтверждением внутримолекулярного механизма распада ПАК является стабильность солей ПАК и третичных аминов в водных растворах, которая была бы невозможна при гидролизе амидной связи водой (рис. 3) [21]. Подобный эффект достигается превращением ПАК в ее сложный эфир [18, 19, 22–24]. Сравнение стабильности ПАК и поли-(*o*-эфиро)амидов (ПЭА) приведено на рис. 4, из которого видно, что последние устойчивы в растворах не только при комнатной, но и при повышенных температурах. Стабильность ПЭА проявляется также в том, что полиимиды, полученные

\* Здесь уместно отметить, что нельзя, как это, к сожалению, часто делается, исследовать имидизацию по увеличению интенсивности в ИК-спектрах полосы при  $1780 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей как симметричным валентным колебаниям группы  $\text{C=O}$  пятичлененного имидного цикла, так и более сильным антисимметричным колебаниям  $\text{C=O}$  группы циклического ангидрида. Можно полагать, что расхождение между данными, рассчитанными по этой и другим полосам, равно как и завышенные результаты при попытке определения по этой полосе степени циклизации полиимидов, обусловлены именно этим обстоятельством.

их циклизацией, по физико-механическим характеристикам значительно превосходят аналогичные полиимида на основе ПАК, хотя ПАК циклизуется быстрее их метиловых эфиров [19, 25]. Это обусловлено тем, что при имидизации ПЭА степень полимеризации остается неизменной или уменьшается лишь незначительно [23, 24].

В неводных растворителях, т. е. в отсутствие воды, в уравнении (2) исчезает необратимая стадия гидролиза ангидрида и следует ожидать, что процесс станет обратимым (уравнение (3)):



Впервые на обратимость процесса образования *o*-карбоксиамидов обратили внимание Праведников и сотр. [20]. Позднее эти данные были воспроизведены нами для фталаниловой кислоты. Термодинамические параметры

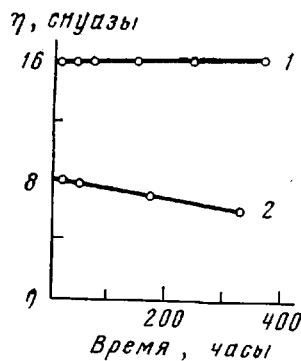


Рис. 3

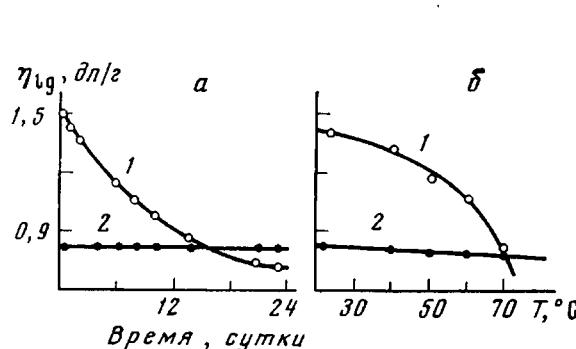


Рис. 4

Рис. 3. Изменение вязкости 2%-ных растворов ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида в водном триэтиламине (1) и безводном ДМАА (2). [ $\eta$ ] исходной ПАК в ДМАА при 25° 0,72 дЛ/г

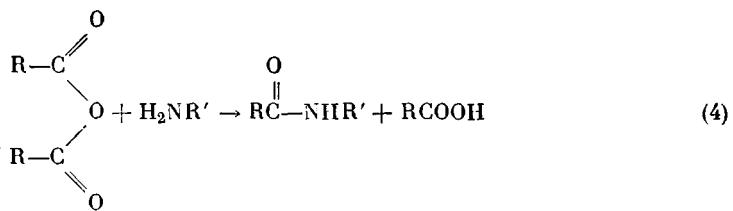
Рис. 4. Зависимость  $\eta_{1g}$  ПЭА на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и анилинфталина и соответствующей ПАК от времени выдержки при комнатной температуре 0,5%-ного раствора полимера в ДМАА (а) и от температуры прогревания раствора полимера в ДМАА в течение 2 час. (б): 1 – ПАК, 2 – ПЭА

процесса по уравнению (3) составляют (растворитель диоксан, содержащий 0,074 моль/л щавелевой кислоты):  $\Delta H = 20 \pm 1$  ккал/моль,  $E_{\text{аф}}$  распада  $26 \pm 1$  и  $E_{\text{аф}}$  синтеза  $6 \pm 1$  ккал/моль.

Анализ работ Праведникова с сотр. [20, 26] и термодинамические данные позволяют прийти к выводу о сильной зависимости константы равновесия процесса (уравнение (3)) от температуры, а также об обратимом характере образования ПАК [20, 26], что является одним из основных факторов, влияющих на стабильность ПАК в растворах. Зависимость константы равновесия (степени полимеризации) от температуры объясняет уменьшение вязкости растворов ПАК при нагревании. Добавление к раствору избытка мономеров, приводящее к деструкции, также обусловлено смешением равновесия за счет нарушения стехиометрических концентраций концевых групп. К сдвигу равновесия приводят любые процессы, сопровождающиеся гибелю концевых групп (гидролиз концевых ангидридных групп водой, реакция с растворителем [27], окисление аминогрупп и т. п.). При объяснении влияния избытка мономеров на стабильность растворов ПАК в литературе существует точка зрения о том, что деструкция ПАК под действием ангидридов карбоновых кислот и аминов обусловлена реакциями переамидирования [3]. Основанием для такого предположения

явилась работа Порай-Кошица [28], в которой, однако, измерена не индивидуальная константа, а отношение констант равновесий взаимодействия одного ангидрида с двумя различными диаминами.

При обсуждении вопроса о равновесном характере образования ПАК остановимся также на работах, в которых высказывали мысль о практической неравновесности процесса образования ПАК [29–31]. Эта точка зрения основывалась на необратимом характере реакции алифатического ангидрида с амином, приводящей к образованию амида



Однако такой амид не содержит в *ортого*-положении к амидной связи карбоксильной группы, а именно это, как было показано выше [12, 14–17], и вносит существенные изменения в характер распада амидной связи: сама амидная связь гидролизуется весьма медленно [11], в то время как при наличии в молекуле *o*-карбоксильной группы распад амидной связи ускоряется в 75 000 раз [16].

Кинетические кривые образования ПАК не описываются уравнением необратимой реакции второго порядка. На приведенных в работах [29–31]

Таблица 1

Результаты квантово-химических расчетов и кинетических измерений для ряда *o*-карбоксамидов

Заместитель, №	X	$-\lg k_{\text{ист}}^0$	pK <sub>a</sub>	Заряд Q <sub>C</sub> (амид)	Заряд * Q <sub>O</sub>	$\Delta E_{\text{пв}}$ , ккал	$\Delta E_{\text{сольв.}}$ , ккал
1	NH <sub>2</sub>	0,6	3,5	0,1990	0,5160	9,0	8,1
2	CH <sub>3</sub>	0,7	3,6	0,1995	0,5162	9,1	8,4
3	OH	0,7	—	0,2011	0,5168	9,2	8,3
4	H	0,9	3,7	0,2067	0,5192	10,0	8,5
5	COOH	1,5	4,3	0,2108	0,5214	10,7	9,2
6	NO <sub>2</sub>	1,8	4,6	0,2136	0,5254	11,8	9,8

\* Карбонильный кислород карбоксильной группы.

рисунках имеется характерный излом, типичный при спрямлении кинетических данных обратимой реакции второго порядка в координатах необратимой реакции. Обсуждать сейчас предполагаемое авторами изменение реакционной способности концевых групп в ходе реакции, по-видимому, не имеет смысла, поскольку не приводятся независимые кинетические доказательства. Вполне вероятно, что вопрос мог бы быть решен при обработке кинетических данных с учетом обратимости данного процесса. Следует, однако, заметить, что начальный «быстрый» участок кинетической кривой, как и следовало ожидать [32], описывается также уравнениями первого порядка и обратимой реакции второго порядка. В заключение отметим, что величины констант скоростей, определенные по этому начальному участку [29–31], имеют смысл приближенных констант скоростей реакции синтеза, и поэтому корреляции скоростей реакций с pH используемых диаминов [29] имеют физический смысл.

Возвращаясь к вопросу о стабильности ПАК, следует признать, что сведениями о равновесности процесса и формально кинетическом механизме распада безусловно еще нельзя объяснить всего комплекса описан-

ных в литературе явлений. Наибольший практический и теоретический интерес представляет изучение влияния среды на скорость распада ПАК по внутримолекулярному механизму. Для проведения каких-либо корреляций необходимо пользоваться истинными константами скоростей (как видно на рис. 1,  $k_{\text{аф}}$  в водной среде изменяется в широких пределах). По теории кислотно-основного катализа [33] истинная константа скорости характеризует скорость распада активированного комплекса и не зависит от среды. С точки зрения теории область внутримолекулярного катализа представляет собой кинетически наиболее простой и полно изученный случай кислотно-основного катализа: реакция мономолекулярна;  $k_{\text{аф}}$  возрастает с увеличением концентрации реакционноспособной, недиссоциированной формы; при полном переходе реагента в реакционноспособную форму  $k_{\text{аф}}$  достигает максимального значения, равного истинной константе скорости  $k_{\text{ист}}$  [33]. Итак, для случая внутримолекулярного катализа можно легко получить значение  $k_{\text{ист}}$ , переведя реагент в реакционноспособную, недиссоциированную форму и определив константу скорости распада. Нами были проведены опыты по распаду фталаниловой кислоты в водно-диоксановых растворах. Для предотвращения возможной диссоциации ФК в растворы добавляли 0,0664 моль/л HCl.

Как видно из рис. 5,  $k_{\text{ист}}$  падает с уменьшением диэлектрической проницаемости среды. Поскольку  $k_{\text{ист}}$  непостоянна, следует сделать вывод о том, что она включает в себя неизвестную величину, зависящую от среды, т. е. процесс распада ФК является более сложным, чем представляется по формально-кинетическому механизму (уравнение (1)).

Для выяснения детального механизма процесса нами был изучен распад шести N-фенилфталаминовых кислот общей формулы

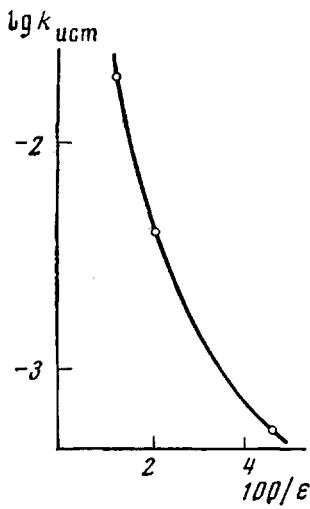
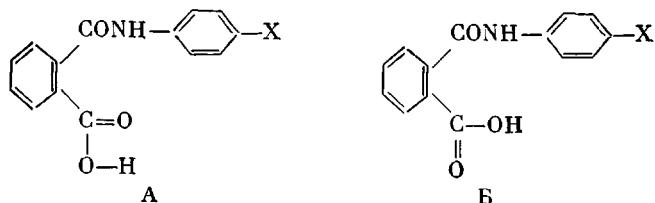


Рис. 5. Зависимость  $k_{\text{ист}}^{\circ}$  ( $\text{мин}^{-1}$ ) распада фталаниловой кислоты в водно-диоксановых растворах от диэлектрической постоянной среды [34]

где X – заместители, представленные в табл. 1. Реакцию проводили в водных растворах, в области pH от 0 до 6. Полученные по уравнению (1) значения  $k_{\text{ист}}^{\circ}$  и  $\text{pK}_a$  соответствующих *o*-карбоксиамидов также представлены в табл. 1.

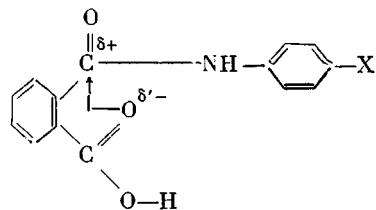
Для этих же объектов Беляковым и Кособуцким были проведены квантово-химические расчеты в рамках полуэмпирического метода Парра – Паризера – Попла, представленные в табл. 1 (в ближайшее время эти данные будут опубликованы подробно).

Квантово-химические расчеты производили для двух изомеров



Сопоставление полученных энергетических характеристик ( $\pi$ -связевая энергия  $E_{\pi\pi}$  [35]) показало, что реагенты находятся в «неудобной» для реакции форме изомера А.

Вследствие этого механизм образования фталевого ангидрида можно было бы представить следующим образом:



с атакой в лимитирующей стадии карбонильным кислородом *o*-карбоксильной группы атома углерода амида. Согласно этому механизму  $k_{\text{ист}}$  распада объектов должна увеличиваться с увеличением положительного заряда на углероде и отрицательного на атоме кислорода. На рис. 6, *a* представлена подобная корреляция.

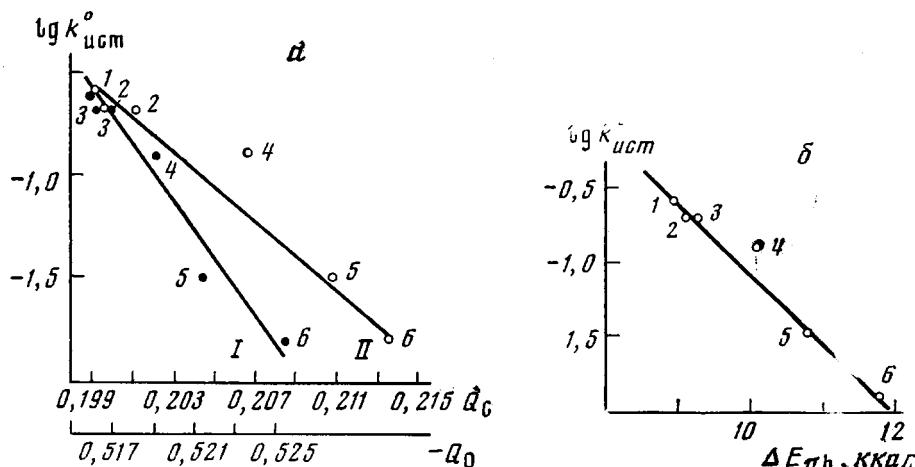
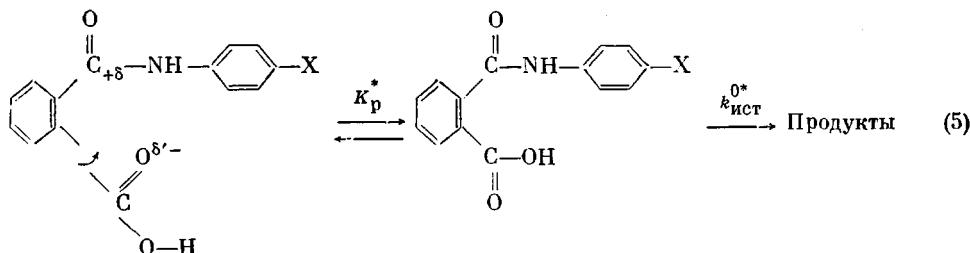


Рис. 6. Зависимость  $\lg k_{\text{ист}}^{\circ}$  (мин $^{-1}$ ) от зарядов на карбонильном кислороде карбоксильной группы I и углероде амидной группы II (*a*) и от  $\Delta E_{\pi b}$  (*b*) для процесса внутримолекулярного распада различных фталаниловых кислот (номера точек соответствуют номерам заместителей в табл. 1).

Как видно из этого рисунка, зависимость имеет прямо противоположный характер, т. е. такой механизм процесса не реализуется. Это позволяет полагать, что изомер А нереакционноспособен, а реакция протекает через промежуточное образование реакционноспособного изомера Б (уравнение (5))



В таком случае у зависимости, представленной на рис. 6, появляется ясный физический смысл: увеличение зарядов на С и О способствует стабилизации изомера А. Подтверждением данного механизма реакции (уравнение (5)) служит линейная корреляция между  $\lg k_{\text{ист}}$  и  $\Delta E_{\pi b}$ , представленная на рис. 6, *b*.

Согласно предложенному механизму распада *o*-карбоксиамидов, определенные нами ранее  $k_{\text{иср}}^{\circ}$  включают в себя константу равновесия  $K_p^*$ , которая может зависеть от среды.

С этих позиций можно объяснить данные рис. 5: с уменьшением диэлектрической постоянной среды увеличивается сила электростатического взаимодействия между зарядами на С и О, что сказывается на уменьшении скорости распада. Энергия сольватации (в табл. 1 рассчитана для диэлектрической постоянной  $\epsilon=81$ ) усиливает общий эффект [36].

Нетрудно предвидеть, что комплексообразование растворителя с *o*-карбоксильной группой будет существенно влиять на реакционную способность *o*-карбоксиамидов. Этим, по-видимому, обусловлена полученная Праведниковым и сотр. [20] зависимость константы равновесия [уравнение (3)] от

основности растворителей. Предельным случаем сильного взаимодействия растворителя с карбоксильной группой может служить пример с аммонийными солями ПАК [21], которые не разлагаются при хранении в средах с высокой диэлектрической постоянной.

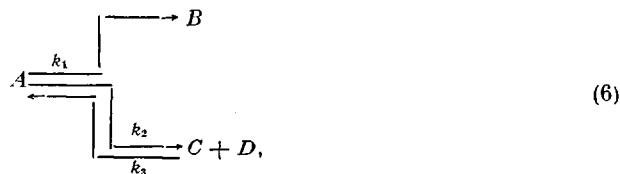
Как видно из приведенных выше данных, при синтезе и хранении ПАК одновременно протекает несколько процессов. Это затрудняет интерпретацию качественных данных; количественные же исследования требуют специальных модельных условий для исключения влияния различных по своей природе факторов.

#### Имидизация полиамиокислот

Рис. 7. Изменение среднечисленной молекулярной массы в ходе имидизации ПАК на основе анилин-флуорена и дianгирида 3,3',4,4'-тетракарбоксidiфенил-2,2-пропана при 150°: 1 -  $A=0,25$ , 3 - 0,025 моль/л (в растворе); 2 - имидизация в твердой фазе

ем молекулярной массы, поскольку константа равновесия (степень полимеризации ПАК) зависит от температуры.

Действительно, проведенные нами в последнее время исследования показали [38], что при термической имидизации ПАК, проводимой как в растворе, так и в твердой фазе, происходит значительное (до пентамеров, тримеров) уменьшение молекулярной массы полимера (рис. 7). Таким образом, при учете равновесности характера образования ПАК схема процесса будет выглядеть следующим образом [38]:



где  $A$  — концентрация *o*-карбоксиамидных связей,  $B$  — концентрация имидных связей,  $C$  и  $D$  — концентрация концевых ангидридных и аминных групп.

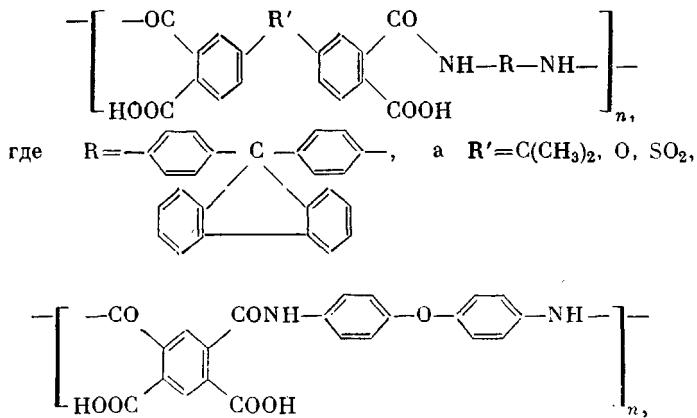
Впервые внимание на необходимость учета при описании процесса синтеза полиимидов не только константы скорости имидизации, но и константы скорости образования амидокислоты было обращено нами при кинетическом рассмотрении одностадийной высокотемпературной полимеризации диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов с получением полиимидов без выделения промежуточной ПАК [39, 40]. Было показано, что в указанном процессе имеют значение обе реакции (образование ПАК и ее имидизация). Кинетические данные, полученные при исследовании реакции в разбавленных растворах (0,005–0,02 моль/л), хорошо согласуются с фактом постепенного нарастания молекулярной массы полиимидов во времени и отсутствием (в пределах чувствительности ИК-спектроскопии) в любой момент времени реакции амидокислотных фрагментов при синтезе полимеров в значительно более концентрированных растворах (0,3–0,5 моль/л)\*.

В большинстве работ, за исключением работы Праведникова с сотр. [26], наблюдавших образование ангидридных групп в ходе термической имидизации, влияние на кинетику имидизации констант распада и синтеза ПАК не учитывали.

Характер изменения молекулярной массы в ходе имидизации (рис. 7) объясняется следующим образом: в начальный момент времени *o*-карбоксиамидные связи *A* расходуются с образованием *B* и *C+D*. Следствием этого является наблюдаемое уменьшение молекулярной массы полимера. По мере накопления концевых групп *C* и *D* становится заметной роль реакции синтеза (в растворе) и происходит переход в режим одностадийного синтеза полиимида [39, 40]. В твердой фазе синтез начинается только при температурах выше 200° [41]. Интересно отметить, что при имидизации в твердой фазе (рис. 7) молекулярная масса уменьшается сильнее, чем в растворе. Степень уменьшения молекулярной массы при имидизации в растворе зависит от исходной концентрации ПАК.

Количественно схему (6) удобно обработать с применением ЭВМ [38, 42]. В нашем случае за кинетикой процесса следили по накоплению концевых аминогрупп. Типичные кинетические кривые представлены на рис. 8. Характер изменения концентрации концевых аминогрупп полностью соответствует схеме (6). Рассчитанные константы скоростей реакций и энергии активации представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что в случае ПАК на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана константы скоростей мономолекулярных реакций ( $k_1$  и  $k_2$ ) в растворе и твердой фазе близки друг к другу. Поскольку схема (6) проверена нами для ПАК следующего строения:



\* Основываясь на этом, по-видимому, в данном процессе скоростью распада ПАК можно пренебречь.

есть основания утверждать, что процесс имидизации ПАК описывается тремя константами скоростей реакции. Полученное удовлетворительное описание имидизации ПАК (рис. 8, а) свидетельствует о том, что схема (6) отражает основные процессы, протекающие при термической обработке ПАК. Несомненно, имидизация ПАК должна сопровождаться побочными реакциями (гидролиз имидных циклов, ангидридных групп и окисление аминогрупп), однако их вклад в кинетику в выбранных усло-

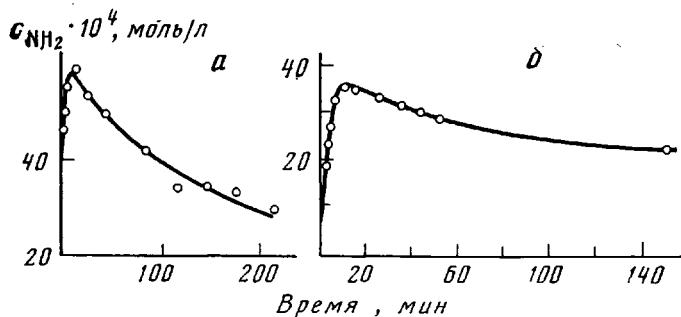


Рис. 8. Экспериментальные данные (точки) по изменению концентрации аминогрупп в процессе имидизации ПАК и расчетные кривые:

а — ПАК на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана, 180°; б — ПАК на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида, 178°

виях, невелик. Побочные процессы, вероятно, сказываются на точности определения кинетических параметров (табл. 2).

Анализ схемы (6) показывает, что кинетика имидизации, измеренная по любому из четырех продуктов (*A*, *B*, *C*, *D*), не должна описываться уравнением реакции первого порядка. Действительно Лайусом и др. [43] показано, что порядок реакции изменяется от 2,2 до 3,2. К сожалению, авторы не подвергли сомнению схему процесса, а попали по пути поиска причин, обусловливающих изменения порядка реакции в ходе превращения. Из общих соображений и анализа косвенных литературных данных можно ожидать изменения реакционной способности макромолекулы в ходе превращения. Однако, поскольку в большинстве работ произведена неправильная обработка экспериментальных данных, сейчас это делать, очевидно, преждевременно.

Таблица 2

Эффективные константы скорости и энергии активации процессов имидизации, распада и синтеза полиамидокислоты на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана при 150°

Условия циклизации	Имидизация		Распад		Синтез	
	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$E_1$ , ккал/моль	$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$E_2$ , ккал/моль	$k_3$ , л/моль·мин	$E_3$ , ккал/моль
Раствор ПАК в N-метилпирролидоне ( $c=0,25$ моль/л)	$0,11 \pm 0,02$	$17 \pm 2$	$0,027 \pm 0,002$	$22 \pm 2$	$0,51 \pm 0,005$	$6 \pm 2$
Твердая фаза	$0,38 \pm 0,04$	—	$0,018 \pm 0,003$	—	—	—

## Заключение

Представленные выше данные свидетельствуют о сложности процесса образования полиимидов из диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот, связанной главным образом с неустойчивостью ПАК. Отмеченные особенности должны отражаться на структуре и свойствах полиимидов и в первую очередь на их степени циклизации (разнозвездности [44]), молекулярной массе, ММР и др. Понятно поэтому, какое большое значение для полиимидов имеет определение степени циклизации.

Основываясь на том, что в кислых и слабокислых растворах  $k_{\text{ист}}$  гидролиза имидов в  $10^2$ – $10^5$  раз ниже  $k_{\text{ист}}$  распада соответствующих фталаниловых кислот [45, 46], нами был разработан способ оценки степени циклизации полиимидов, основанный на прямом определении амидокислотных и имидных групп. При кислотном гидролизе разнозвездных полиимидов, содержащих аномальные амидокислотные фрагменты, кинетические кривые будут иметь два участка: быстрый распад нециклизованных амидокислотных звеньев и медленный гидролиз имидного цикла. Действительно, как показано на рис. 9, при гидролизе полиимида анилинфлуорена и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенил-2,2-пропана при низких температурах имеет место быстрый гидролиз, обусловленный наличием аномальных нециклизованных групп ( $k_{\text{эф}}^{35^\circ} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ); при высоких температурах эта реакция протекает практически мгновенно и затем наблюдается медленный гидролиз имидного цикла ( $k_{\text{эф}}^{96^\circ} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ ) [47].

Исходя из кинетических данных, степень циклизации можно определить по формуле

$$x = 1 - \left( \frac{D_0 - D_\infty}{D_0} \right),$$

где  $x$  — степень циклизации;  $D_0$  — начальная оптическая плотность, отвечающая концевым аминогруппам полимера;  $D_\infty$  — предельная оптическая плотность, отвечающая аминогруппам после окончания гидролиза незациклизованных  $\alpha$ -карбоксиамидных групп;  $D_\infty$  — оптическая плотность раствора при полном гидролизе полимера. ( $D_\infty$  можно рассчитать по формуле  $D_\infty = ce$ , где  $c$  — мольная концентрация раствора полимера в расчете на элементарное звено,  $e$  ( $\lambda = 440 \text{ нм}$ ) =  $4,75 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ .) Данный метод обладает большой чувствительностью при высоких степенях превращения. Важно отметить, что достижение высоких степеней циклизации (т. е. отсутствие в полимере  $\alpha$ -карбоксиамидных связей) может достигаться не только при переходе  $\alpha$ -карбоксиамидных связей в имидные циклы, но и при их внутримолекулярном распаде [см. уравнение (3)]. Следовательно, для получения полиимидов с оптимальными физико-химическими свойствами нужно стремиться не только к 100%-ной степени имидизации, но и обязательно к сохранению достаточно высокой молекулярной массы полимеров.

Естественно, что наличие в цепях полиимидов амидокислотных групп прежде всего должно сказываться на химической устойчивости полимеров. Действительно, как было показано нами [48], при степени циклизации ~85% механические свойства пленок полиимидов резко ухудшаются после кипячения в воде, тогда как прочностные показатели полимерных пленок со степенью циклизации, близкой к 100%, в этих условиях практически не меняются (табл. 3). Это обусловлено тем, что при кипячении в воде

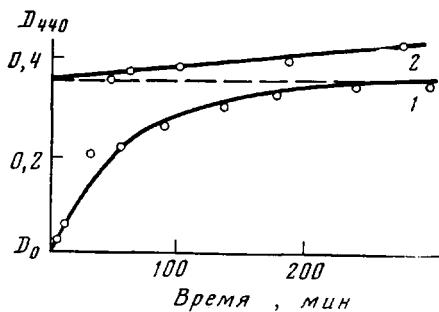


Рис. 9. Кинетические кривые распада  $\alpha$ -карбоксиамидных (1) и имидных (2) групп в полиимиде анилинфлуорена и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенил-2,2-пропана при 35 (1) и 96° (2)

происходит деструкция полимера в основном по нециклизованным амидо-кислотным группам, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы, хотя очевидно, что в результате такой обработки степень циклизации (отношение имидных к *o*-карбоксиамидным связям) будет возрастать.

Важно также отметить, что степень циклизации полиимидов и их молекулярная масса в значительной степени определяются способом синтеза полиимидов. Полимеры с наиболее низкой степенью циклизации образуются при термической циклизации ПАК в твердой фазе, при этом полиимиды имеют весьма невысокую молекулярную массу, что обусловлено тем, что из-за деструкции ПАК при имидизации молекулярная масса полимера сильно уменьшается, а последующий рост ее в условиях твердофазного процесса идет весьма медленно.

Полиимиды с более высокой степенью циклизации и со значительно более высокой молекулярной массой получаются при циклизации ПАК в

Таблица 3

**Влияние степени циклизации на свойства пленки полиимида  
3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и анилинфлуорена  
[47] \***

Степень циклизации, %	В исходном состоянии		После кипячения 30 час. в воде	
	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$
~85	750	30	350	3
~100	1000	20	1100	15

\* Циклизация ПАК в растворе в ДМАА под действием смеси уксусного ангидрида и пиридина (мольное соотношение 4 : 3,5).

присутствии химических агентов (например, смесей ангидридов карбоноевых кислот и третичных аминов, катализирующих имидизацию и связывающих воду, находящуюся в реакционной системе). При этом степень полимеризации полиимидов, полученных таким способом, приблизительно равна степени полимеризации ПАК и лимитируется ею.

И наконец, наиболее высокомолекулярные полиимиды с практически 100%-ной степенью циклизации образуются при одностадийной высокотемпературной полилициклоконденсации, что обусловлено отсутствием практически в любой момент реакции в условиях высоких температур ПАК и связанных с ней деструктивных процессов.

Авторы искренне благодарны Н. М. Эмануэлю и В. В. Коршаку за интерес к работе и ценные замечания.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 II 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. L. W. Frost, G. M. Bower, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
3. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
4. С. А. Закоцников, Г. А. Руженцева, Высокомолек. соед., 8, 1231, 1966.
5. С. А. Закоцников, К. Н. Власова, Г. М. Зубарева, Н. М. Краснова, Г. А. Руженцева, Пласт. массы, 1966, № 1, 14.
6. С. А. Закоцников, К. Н. Власова, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 234, 1967.
7. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
8. В. И. Азаров, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Скворцов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 61, стр. 210.
9. Н. Г. Бельникович, И. А. Адррова, Л. Н. Коржавин, М. М. Котон, Ю. Н. Попов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А15, 1826, 1973.
10. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. М. Михайлова, В. В. Никитин, Высокомолек. соед., А16, 2506, 1974.

11. П. Н. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 1048, 1972.
12. H. Morawetz, J. Shafer, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3783, 1962.
13. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 350.
14. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Е. В. Камзолкина, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2793.
15. M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1258, 1957.
16. M. L. Bender, Y.-L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
17. J. Dahlgrin, N. L. Zimmerman, J. Phys. Chem., 69, 3626, 2965.
18. З. В. Геращенко, Диссертация, 1972.
19. С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. И. Лаврова, С. А. Баранова, В. П. Аксенова, А. С. Чегола, Высокомолек. соед., А13, 883, 1971.
20. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 1863, 1971.
21. P. J. W. Reynolds, J. D. Seddon, J. Polymer Sci., C 23, 45, 1968.
22. S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 1559, 1968.
23. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Высокомолек. соед., А13, 1190, 1971.
24. В. В. Коршак, Е. Д. Молодцова, Л. А. Панкратова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Докл. АН СССР, 208, 610, 1973.
25. В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. К. Мелешко, Высокомолек. соед., А17, 1764, 1975.
26. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глаухеев, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А15, 349, 1973.
27. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 349, 1974.
28. Б. А. Порай-Кошиц, Ж. общ. химии, 7, 611, 1937.
29. К. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова, Е. Ф. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
30. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А13, 1348, 1971.
31. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адрова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., А16, 2081, 1974.
32. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 87.
33. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974, стр. 270.
34. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, Изд-во иностр. лит., 1952.
35. A. L. H. Chung, M. J. S. Dewar, J. Chem. Phys., 42, 756, 1965.
36. В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, Ю. А. Жданов, Ю. А. Остроумов, Ж. органич. хими, 6, 549, 1970.
37. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
38. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 138, 1974.
39. С. В. Виноградова, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Ф. Б. Шерман, Докл. АН СССР, 203, 821, 1972.
40. З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. С. Папков, С. В. Виноградова, В. Г. Дащевский, Ф. Б. Шерман, В. А. Климова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А15, 1718, 1973.
41. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 587, 1967.
42. Б. В. Павлов, Э. Ф. Брин, А. В. Крестинин, Сб. Математические проблемы химии, Новосибирск, 1975, стр. 6.
43. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
44. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
45. П. П. Нечаев, Диссертация, 1975.
46. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Int. J. Chem. Kinetics, 6, 245, 1974.
47. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А15, 702, 1973.
48. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 106.