

УДК 541.64 : 543.422.4

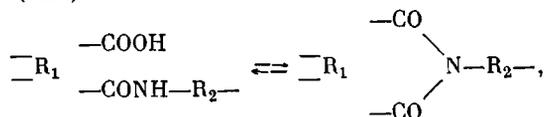
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ  
БЕНЗИМИД-АМИДОКИСЛОТНОГО РЯДА

*С. В. Серченкова, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко,  
М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев*

Изучены ИК-спектры ряда бензимида-амидокислотных соединений, представляющих собой фрагменты полиамидокислотной полимерной цепи с различными степенями имидизации и характером чередования *o*-карбоксамидных группировок и имидных циклов. Определены значения частот и молярных коэффициентов поглощения характеристических полос исследуемых соединений. Показано, что на интенсивность и положение характеристических полос влияет характер чередования *o*-карбоксамидных группировок и имидных циклов и молекулярная масса соединения. Из анализа спектральных характеристик некоторых продуктов деструкции модельных соединений установлено, что оценку роли деструктивных процессов, сопровождающих циклизацию полиамидокислот, оптимально проводить по полосе асимметричных валентных колебаний карбонильной группировки ангидридов (область 1840–1880  $\text{см}^{-1}$ ) или по ряду полос, ответственных за колебания ароматических дикарбоновых кислот (область 400–800  $\text{см}^{-1}$ ).

Для расчета степени конверсии полиамидокислоты в соответствующий полиимид наиболее приемлемой следует считать полосу в области 1370–1390  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C–N-группы в имидном цикле), в качестве полосы внутреннего стандарта предложена полоса в области 1500  $\text{см}^{-1}$ .

При получении термостойких полимеров, содержащих в цепи арил-имидные группировки, предусматривается проведение реакции циклодегидратации, преобразующей полиамидокислоту (ПАК) в соответствующий полиимид (ПИ)



где  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  — ароматические радикалы.

Одним из методов количественной оценки степени имидизации систем ПАК—ПИ является ИК-спектроскопия [1–4]. Однако, используя этот метод, необходимо учитывать, что при разной степени завершенности циклодегидратации ПАК могут меняться величины коэффициентов поглощения аналитических полос вследствие ряда факторов, которые ранее не подвергались учету (изменение величины и характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий, фазового состояния полимера, характера чередования имидных циклов и *o*-карбоксамидных группировок и т. д.). Кроме того, при расчете степени имидизации ПАК не учитывалась возможность протекания побочных реакций, приводящих к изменению молекулярной массы полимера и накоплению в системе концевых ангидридных (кислотных) и аминогрупп.

Задача настоящей работы — изучение ИК-спектров модельных соединений, представляющих собой фрагменты полимерной цепи с различными

Значения частот ( $\text{см}^{-1}$ ) и молярных коэффициентов поглощения ( $\text{л} \cdot \text{моль} / \text{см}$ )

Шифр соединения	Структурная формула модельного соединения**	Элементный состав, вес. %								Фазовое состояние
		Найдено				Вычислено				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
I		70,19 69,96	4,5 4,55	6,81 6,61	—	69,70	4,60	5,80	—	Твердое Раствор
II		75,61 74,40	4,05 4,12	6,68 7,39	—	75,26	4,03	6,23	—	Твердое Раствор
III		65,40 65,30	4,00 4,27	7,46 7,63	—	65,36	3,96	6,93	—	Твердое Раствор
IV		71,30 71,86	3,62 3,36	8,21 7,98	—	71,75	3,26	7,61	—	Твердое Раствор
V		65,20 65,40	4,53 4,26	7,50 7,53	—	65,37	3,95	6,94	—	Твердое Раствор
VI		68,88 68,09	3,95 4,01	7,67 8,02	—	68,41	3,62	7,25	—	Твердое Раствор
VII		71,30 71,86	3,62 3,36	8,21 7,98	—	71,76	3,25	7,60	—	Твердое Раствор
VIII		64,26 64,56	4,59 4,30	6,05 6,20	6,34 6,43	65,64	3,90	5,47	6,26	Твердое Раствор
IX		67,98 68,43	3,34 3,50	5,75 5,90	6,71 6,75	68,03	3,64	5,66	6,48	Твердое Раствор
X		69,84 70,22	3,21 3,15	6,23 6,09	6,73 6,95	70,60	3,36	5,88	6,72	Твердое Раствор
XI		—	—	8,32 8,60	6,39 6,37	—	—	5,92	6,77	Твердое Раствор
XII		—	—	7,10 7,35	7,50 7,53	—	—	6,15	7,04	Твердое Раствор
XIII		—	—	7,06 7,14	6,97 6,57	—	—	6,15	7,04	Твердое Раствор
XIV		—	—	6,97 7,00	6,85 6,64	—	—	6,41	7,83	Твердое Раствор

\* Здесь и в табл. 2 приведены значения коэффициентов поглощения в максимуме полосы  $K_1$ ; погрешность в определении частот составляет  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , коэффициентов поглощения — 10%.

\*\*  $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $R_2 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-$ .

Таблица 1

некоторых характеристических полос модельных соединений \*

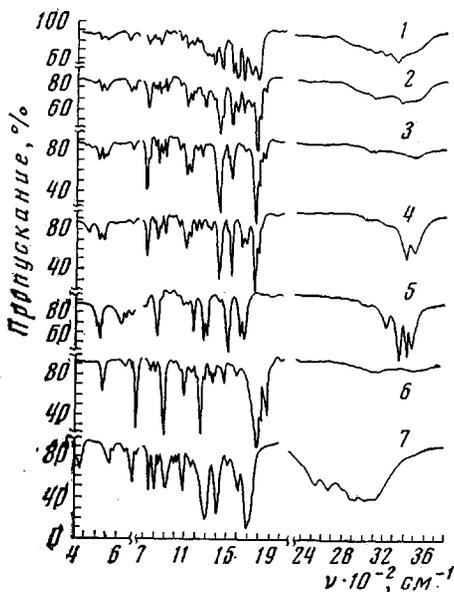
Амид I		Амид II		νCOOH		Имид I						Имид II		Имид III	
ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>	ν	K <sub>ν</sub>
1646	—	1552	360	1723	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1692	770	1547	260	1728	460	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1709	460	—	—	1780	50	1386	300	704	180
—	—	—	—	—	—	1722	850	1738	940	1785	160	1378	1020	722	480
1658	—	1552	350	1697	460	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1692	510	1552	320	1730	440	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1718	660	1723	950	1785	60	1397	350	722	290
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1659	—	1550	420	1696	370	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1388	—	718	300
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1707	540	1723	730	1783	60	1372	510	717	300
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1654	—	1533	280	1714	240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1694	450	1533	390	1728	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1658	—	1535	250	—	—	—	—	—	—	—	—	1379	—	718	280
—	—	1531	520	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	723	410
—	—	—	—	—	—	1710	1060	1741	—	1764	—	1383	800	718	460
—	—	—	—	—	—	1722	1050	1743	500	1792	90	1378	790	722	390
1660	—	1533	240	1713	210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1665	—	1530	240	—	—	—	—	—	—	—	—	1377	420	727	70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1665	—	1528	270	—	—	—	—	—	—	—	—	1379	520	718	240
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1723	450	—	—	1778	70	1374	340	724	90
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

степенями имидизации и характером чередования *o*-карбоксамидных группировок и имидных циклов для уточнения возможностей применения ИК-спектроскопии при расчете степени конверсии ПАК в ПИ.

Амидокислотные модельные соединения получали низкотемпературной конденсацией соответствующих аминов и ангидридов кислот в растворе ДМФ. При синтезе имидных модельных соединений реакцию взаимодействия исходных компонентов проводили при температуре кипения раствора в ДМФ с последующей термообработкой при 160–300°.

ИК-спектры модельных соединений получены на спектрофотометре UR-20 с использованием щелочногалоидных таблеток и растворов в ТГФ.

ИК-спектры однотипных модельных соединений (рисунок, табл. 1) свидетельствуют об относительном сходстве их спектральных характеристик. При переходе от бензамидокислотных (БАК) к бензимидам (БИ) модельным соединениям процесс циклодегидратации ПАК сопровождается



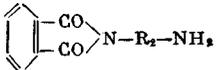
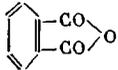
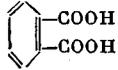
ИК-спектры поглощения модельных соединений VIII–X (1–3) и XV–XVIII (4–7)

исчезновением ряда полос поглощения в областях 1690–1730  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания карбоксильной группировки  $\nu_{\text{COOH}}$ ) и 1645–1655, 1530–1550, 1270–1315  $\text{см}^{-1}$ , которые являются полосами амид I, II и III соответственно (соединения I, III, V, VIII, XI). Для БИ-систем (соединения II, IV, VII, X, XIV) наблюдается появление новых полос поглощения, наиболее характерными из которых являются полосы в областях частот 1700–1800  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С=О-группы в имидном цикле), 1370–1390  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С–N-группы в имидном цикле), 700–750  $\text{см}^{-1}$  (отнесение неизвестно). Условно эти полосы можно назвать полосами имид I, II и III. В ИК-спектрах модельных соединений, содержащих группировки обоих типов (соединения VI, IX, XII, XIII), наблюдаются обе группы полос поглощения.

В табл. 2 приведены значения частот и молярных коэффициентов поглощения некоторых характеристических полос исследуемых соединений (в твердом состоянии и в растворе ТГФ). В то время как анализ спектральных характеристик свидетельствует об относительном постоянстве частот характеристических полос поглощения при переходе от одного члена исследуемого ряда соединений к другому, соответствующие коэффициенты поглощения в значительной степени определяются спецификой каждого из соединений. Обращает на себя внимание ярко выраженная зависимость коэффициента поглощения полосы имид III от характера расположения имидных циклов относительно бензольного ядра ангидридного фрагмента молекулы. Так, для соединения XIII, имеющего имидные циклы на концах молекулы, коэффициент поглощения данной полосы выше, чем для соединения XII с симметричным расположением имидных группировок (240 и 70 л·моль/см соответственно). В ИК-спектре соответствующей полимерной модели со степенью имидизации 50%, достигнутой регулярным чередованием *o*-карбоксамидных группировок и имидных циклов, также наблюдается относительно низкая интенсивность поглощения полосы имид III (табл. 3). Возможно, существует связь между коэффициентом поглощения этой полосы и конформационным состоянием

Таблица 2

Значения частот ( $\text{см}^{-1}$ ) и молярных коэффициентов ( $\text{л} \cdot \text{моль}/\text{см}$ ) ряда полос поглощения некоторых продуктов деструкции модельных соединений

Шифр соединения	Структурная формула соединения	Отнесение полос поглощения															
		$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$	$\nu$	$k_\nu$
XV		имид I 1714   990		имид II 1378   740		имид III 713   330		$\delta_{\text{NH}_2}$ 1633   230		3392	—	$\nu_{\text{NH}_2}$ 3475		—	—	—	—
XVI	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2$	$\delta_{\text{NH}_2}$ 1633   240		1297   210		1273   230		3214   —		3241	—	3341	$\nu_{\text{NH}_2}$ —	3416	—	3460	—
XVII		$\nu_{\text{C=O}, as}$ 1856   250		$\nu_{\text{C=O}, s}$ 1777   640		$\nu_{\text{C-O-C}}$ 1262   390		908   390		713	340	—	—	—	—	—	—
XVIII		$\nu_{\text{C=O}}$ 1697   610		1403   270		$\delta_{\text{C-O}} + \delta_{\text{OH}}$ 1282   400		910   110		742	170	427	40	2529	—	$\nu_{\text{OH}}$ 2658	—

исследуемого объекта; кроме того, данная полоса может быть структурно-чувствительной, о чем уже сообщалось в работе [5].

Известно, что процесс имидизации ПАК при определенных режимах может быть осложнен протеканием деструктивных явлений, в результате чего в системе накапливаются концевые ангидридные (кислотные) и аминогруппы [6, 7]. В связи с этим существенно уточнить возможности метода ИК-спектроскопии при оценке роли деструктивных процессов.

На рисунке приведены ИК-спектры модельных соединений VIII—X (спектры 1—3) и возможных продуктов их деструкции (спектры 4—7);

Таблица 3

Значения относительных оптических плотностей  $D$  характеристических полос поглощения для некоторых модельных соединений

Соединение	$\frac{D_{\text{амид I}}}{D_{\text{ст}}}$	$\frac{D_{\text{имид I}}}{D_{\text{ст}}}$	$\frac{D_{\text{имид II}}}{D_{\text{ст}}}$	$\frac{D_{\text{имид III}}}{D_{\text{ст}}}$
VI	0,34	0,98	1,0	0,57
Механическая смесь V и VII (1:1)	1,1	1,37	1,1	0,58
IX	0,51	1,6	1,2	0,52
Механическая смесь VIII и X (1:1)	0,63	1,9	1,26	0,55
XII	0,52	1,26	0,87	0,16
XIII	0,52	1,46	1,04	0,44
Механическая смесь XI и XIV (1:1)	0,5	1,41	1,04	0,34
Сополимер ПАК и ПИ *	0,82	1,13	0,81	0,12
Механическая смесь ПАК и ПИ (1:1) **	0,38	0,71	0,83	0,19

\* Полимерная модель со степенью имидизации 50%, достигнутой регулярным чередованием симметричных бензимидных циклов и *o*-карбоксамидных группировок, получена конденсацией пиромеллитового диангидрида с *N,N'*-бис-(4-аминодифенилсульфид-4''-ил)пиромеллитимидом.

\*\* ПАК, ПИ — на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4''-диаминодифенилсульфида.

значения частот и коэффициентов поглощения некоторых полос продуктов деструкции приведены в табл. 2. Анализ ИК-спектров и данных табл. 1 и 2 показывает, что для оценки степени деструкции, сопровождающей циклодегидратацию ПАК, может быть использовано ограниченное число полос поглощения. По всей видимости, расчет степени деструкции ПАК в неводных средах оптимально проводить по полосе асимметричных валентных колебаний карбонильной группировки ангидрида (например, по полосе  $1856 \text{ см}^{-1}$  фталевого и  $1870 \text{ см}^{-1}$  пиромеллитового ангидридов). Путем увеличения концентрации исследуемой смеси можно повысить чувствительность метода и определять содержание продуктов деструкции в образце в количестве, не меньшем 0,5 вес.%. В том случае, если циклизации ПАК сопутствуют гидролитические процессы, результатом которых является накопление в системе концевых кислотных и аминогрупп, для оценки деструкции такого рода может быть использован ряд полос поглощения, лежащих в низкочастотной области спектра (например,  $427$  и  $742 \text{ см}^{-1}$  для фталевой кислоты и  $587 \text{ см}^{-1}$  для пиромеллитовой). Однако чувствительность метода в этом случае невысока и составляет 1—3 вес.% содержания продуктов деструкции. Необходимо также заметить, что в случае осложнения процесса циклодегидратации ПАК деструктивными явлениями расчет степени имидизации по ряду аналитических полос (имид I, имид III, амид II,  $\nu_{\text{соон}}$ ) может привести к ошибочным результатам из-за перекрывания этих полос полосами поглощения продуктов деструкции.

На промежуточных стадиях циклодегидратации БАК-систем одна и та же степень завершенности процесса может быть реализована путем комбинаций исходного продукта с его БАК-БИ (смешанными) и БИ-формами (например, при циклизации соединения VIII — комбинациями соединений VIII—X). Очевидно, это необходимо учитывать при выборе аналитической полосы, так как индивидуальные соединения анализируемой смеси могут отличаться друг от друга как характером сопряжения, так и типом внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а значит, и спектральными характеристиками; изменение же состава и соотношения компонентов смеси в рамках одной и той же степени имидизации может привести к существенным изменениям в ИК-спектре.

В табл. 3 приведены значения относительных оптических плотностей некоторых характеристических полос соединений БАК—БИ (смешанного типа) и механических смесей их БАК- и БИ-форм. В качестве полосы внутреннего стандарта была использована полоса поглощения в области  $1500\text{ см}^{-1}$  (одна из форм колебаний парадизамещенного бензольного ядра в ангидридном фрагменте молекулы) [8]. Можно показать, что в пределах ошибки измерения интенсивность этой полосы остается постоянной при переходе от БАК- к соответствующей БИ-системе. Кроме того, оптическая плотность данной полосы сопоставима с оптической плотностью аналитической полосы ( $1370\text{—}1390\text{ см}^{-1}$ ) в диапазоне ее изменений, соответствующих степени имидизации 0—100%, что является очевидным преимуществом перед использованием в аналогичных целях полосы  $1020\text{ см}^{-1}$  [9].

Сравнение спектральных характеристик соединений смешанного типа (VI, IX, XII, XIII, сополимер) друг с другом и с соответствующими характеристиками механических смесей их БАК- и БИ-форм показывает, что отклонение от фактора аддитивности наблюдается не только для полосы имид III, но и для полос имид I и амид I. Принимая во внимание факт взаимного перекрыwania полос амид I,  $\nu_{\text{COOH}}$  и имид I и проявление в этих областях полос поглощения продуктов возможной деструкции, использование вышеупомянутых полос, как и полосы имид III, в качестве аналитических может привести к неучтеным систематическим погрешностям при определении степени имидизации. В этом отношении более приемлемой следует считать полосу имид II ( $1370\text{—}1390\text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которой в меньшей степени зависит от наложения соседних полос и достаточно хорошо подчиняется фактору аддитивности.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
17 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адлова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., А12, 317, 1970.
3. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникевич, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Мизайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., А16, 2507, 1974.
4. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А17, 598, 1975.
5. В. П. Пшеницына, Л. Г. Казарян, Е. П. Лурье, М. Л. Лебединская, В. В. Коврига, Высокомолек. соед., А14, 628, 1972.
6. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
7. В. Е. Смирнова, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, С. В. Бушин, Т. И. Гармонова, М. М. Котон, В. С. Сказка, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., А17, 2210, 1975.
8. А. М. Богомолов, Оптика и спектроскопия, 12, 186, 1962.
9. Н. П. Куликова, М. В. Шаблыгин, Л. Е. Утевский, Химич. волокна, 1973, № 3, 24.