

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:542.954

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Красовский А. Н., Аитонов Н. П., Котон М. М., Калниньш Е. К.,
Кудрявцев В. В.*

Проанализированы ИК-спектры полиамидокислот (ПАК) и соответствующих полиимидов различного химического строения. Показано, что наиболее благоприятные возможности для количественного определения высоких степеней имидизации ПАК представляются при использовании полос 1660 см^{-1} (амид I) и 1545 см^{-1} (амид II). Применение машинной программы для разделения полос спектра ПАК в области 1600–1800 см^{-1} позволяет уверенно оценивать величину степени имидизации ПАК при значениях последней $>0,9$. Применение данной методики к ряду образцов полиимидов показало, что полимерная природа материалов не является фактором, ограничивающим завершенность процесса имидизации, причем для некоторых образцов полимеров, так же как для модельной системы фталаниловая кислота – N-фенилфталимид, возможно получение бездефектных структур.

Степень имидизации (циклизации) полиамидокислот α^* является важной характеристикой процесса, позволяющей судить о глубине завершения двухстадийного синтеза полимеров, определяющей их механические и термохимические свойства. В литературе степень имидизации измеряли как спектральными методами [1–3], так и рядом физико-химических методов, например титрованием воды, выделяющейся при имидизации [1]. Следует сказать, что средние степени имидизации (до 80%) определяются достаточно надежно, тогда как измерения малых концентраций амидокислотных звеньев в полиимидах представляют собой трудную задачу. В настоящей работе предпринята попытка использовать метод ИК-спектроскопии для определения больших степеней имидизации полиамидокислот (ПАК).

На рис. 1, 2 и в табл. 1 представлены результаты изучения модельной системы фталаниловая кислота (ФК) – N-фенилфталимид в растворе в ТГФ. В этом случае определение величины α не встречает трудностей, поскольку амидокислота и имид имеют в ИК-спектрах изолированные полосы 1375 и 1325 см^{-1} соответственно. Разброс точек на прямой, связывающей оптические плотности этих полос (рис. 2), обусловлен погрешностями задания концентрации растворов и приборными ошибками.

Табл. 1 иллюстрирует влияние различных факторов на завершенность процесса имидизации. В частности, видно, что спонтанная имидизация ФК довольно значительна (17%). Наивысшая степень имидизации составляет 99,9% и получена для образца ФК при длительном прогревании в вакууме.

Усложнение ИК-спектра при переходе от ФК к ПАК существенно ограничивает возможности метода для решения поставленной задачи. Тем не менее анализ спектров ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира и соответствующего полиимида показывает, что определенные участки спектра могут оказаться полезными для характеристики содержания амидокислотных звеньев. Таковыми являются полосы амид II – 1545 см^{-1} (колебания N–H, C=O), амид I – 1660 см^{-1} (колебания C=O) и полоса валентных колебаний NH 3300 см^{-1} (рис. 3, a). С целью выявления полос поглощения, связанных с колебаниями групп N–H амидокислотных звеньев, проведено дейтерирование тонких пленок ПАК парами D₂O с последующей имидизацией (рис. 3, б). Полоса амид II – 1545 см^{-1} при дейтерировании смещается к 1446 см^{-1} , полоса 1250 см^{-1} снижает свою частоту до 1050 см^{-1} (деформационные колебания ND), колебания остаточных групп N–H ПАК проявляются в виде отчетливой полосы при 3300 см^{-1} . Заметим, что расположение полос амидокислотных звеньев в ИК-спектрах дейтерированных образцов ПАК более благоприятно с точки зрения их использования для количественных измерений. К сожале-

* Под $\alpha=1$ понимается полное превращение всех амидокислотных звеньев полимера в имидные группы.

нию, полиимиды с высокой степенью имидизации не поддаются дейтерированию, по-видимому, из-за малой проницаемости пленки для паров воды.

Полосы симметричных и антисимметричных колебаний имидного цикла [4] (рис. 3) с успехом используются для расчета средних степеней имидизации, однако эти полосы не пригодны для оценки малых количеств амидокислотных звеньев. Использование для расчетов полосы 3300 см^{-1} (валентные колебания N-H остаточных амидокислотных звеньев) осложняется низкой интенсивностью последней, а также наличием в этой области ИК-спектра обертона, например 3490 см^{-1} ($2\nu_{1730}$ [1]).

Больший успех сулит использование одной из самых интенсивных полос спектра ПАК – 1660 см^{-1} . Заметим, что в литературе описано использование полосы

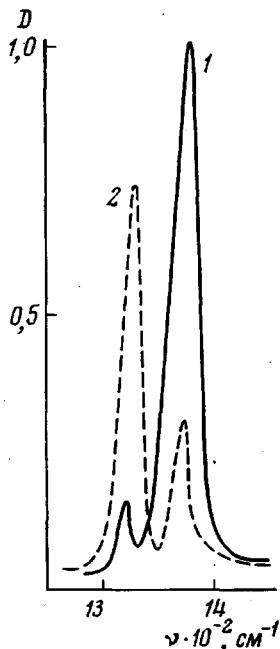


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры фталаниловой кислоты в растворе в ТГФ при концентрации 0,1 моль/л:
1 – исходная, 2 – прогретая кислота

Рис. 2. К определению степени имидизации фталаниловой кислоты

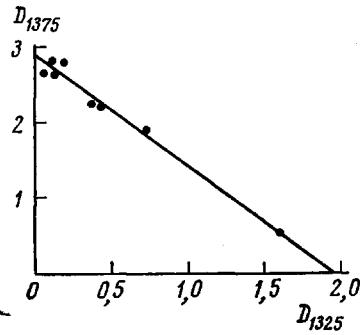


Рис. 2

1660 см^{-1} для грубой оценки полноты имидизации поли-(*n*-фениленпиромеллитимида) [3], однако каких-либо количественных результатов получено не было. По мере роста степени имидизации полоса 1660 см^{-1} убывает и при больших α она выглядит как слабое плечо на склоне интенсивной полосы имидных групп 1730 см^{-1} . Для выделения этой полосы нами использована машинная программа на ЭВМ БЭСМ-6. На рис. 4, а приведен пример разделения полос для образца ПАК, прогретой 0,8 часа при 180° . Подобные операции разделения полос нами выполнены для исходной ПАК (пленка 7 мкм) до прогревания. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу ПАК 1015 см^{-1} (колебания ароматического кольца), которая, как было ранее

Таблица 1

Степень имидизации фталаниловой кислоты, прогретой при 200° до постоянного веса

Условия прогревания образца	Т. пл., $^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$
Вакуум 10^{-3} тор	206–207	99
»	207	98
»	—	98
На воздухе	201–204	91
»	200	91
»	204–205	83
»	—	97
Непрогретая кислота	—	18

установлено [5], не претерпевает изменений в результате процесса имидизации. Степень имидизации вычисляли по формуле

$$1 - \alpha = \frac{D_{1660}^{\circ}/D_{1015}^{\circ}}{D_{1660}^{*} D_{1015}^{*}},$$

где индексы * относятся к ПАК, а $^{\circ}$ – к полиимидам. Следует сказать, что удовлетворительную точность определения степени имидизации при $\alpha > 0,97$ можно обеспечить только в случае высококачественной записи спектра в области $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Как известно, приборы типа UR-20 вносят существенные искажения в запись спектра из-за поглощения атмосферной воды, поэтому для количественных измерений спектры полиимидов регистрировали на приборах Perkin-Elmer, M-580 и M-621. Полоса амид I, использованная в наших опытах, достаточно стабильна по частоте. Наши измерения показывают, что указанная полоса при $\alpha > 0,6$ имеет частоту $1660 \pm 5\text{ cm}^{-1}$.

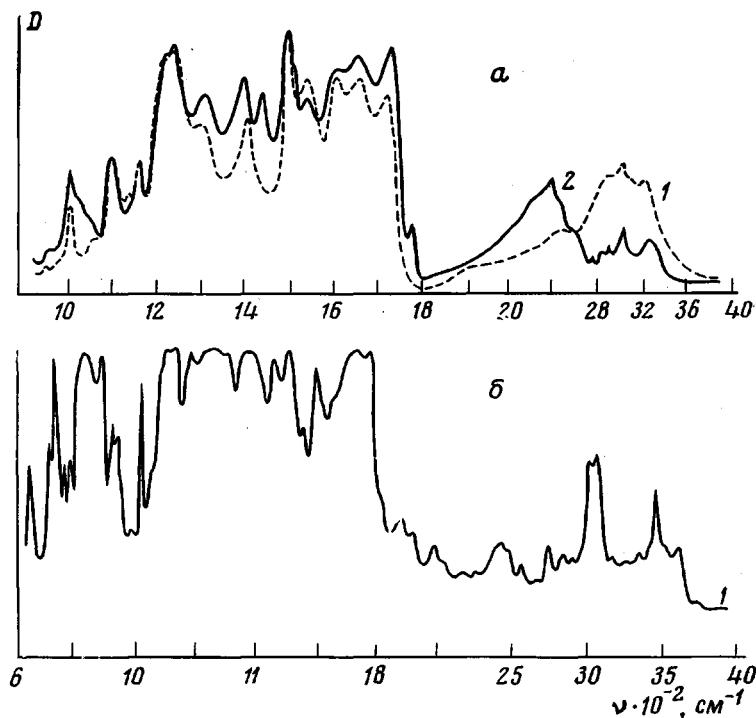


Рис. 3. ИК-спектры поли- N,N' -оксидафениленипромеллитамидокислоты в H- (1) и D-форме (2) (a) и соответствующего имида (б). Пленки толщиной 15 мкм, запись на приборах DS-301 и Perkin-Elmer M-580

Данная методика была применена к ряду образцов полиимидов, различающихся как химическим строением, так и способом их получения (табл. 2). Из табл. 2 видно, что некоторые образцы полиимидов (№ 7, 8) практически не обладают дефектностью структуры. Это обстоятельство указывает на то, что полимерная природа материалов не является фактором, ограничивающим завершенность процесса имидизации. Заметим, что образцы, полученные в промышленных условиях, содержат заметные количества амидокислотных звеньев.

Дополнительная информация о дефектных структурах полиимидов может быть получена из рассмотрения ИК-спектров ориентированных образцов полиимида ПМ (рис. 4, б, табл. 2). Сильный дихроизм полос в области $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о достаточно высокой ориентации звеньев полимерной цепи относительно направления вытяжки. Интересно отметить, что полосы колебаний, обусловленных амидокислотными звеньями (1545 и 1660 cm^{-1}), также проявляют заметный дихроизм. Так, дихроичное отношение полосы 1660 cm^{-1} ($D_{E_{\perp}}/D_{E_{\parallel}}$) составляет ~ 15 (рис. 4, б, спектры 1, 2).

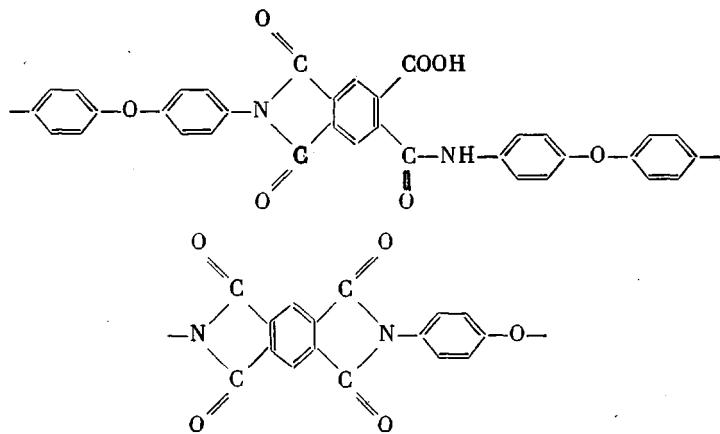
Дипольный момент перехода колебаний $C=O$ (полоса 1660 cm^{-1}), как следует из геометрических соображений, в случае полиимида ПМ с амидокислотными вклю-

Таблица 2

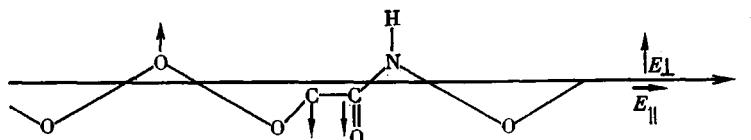
Степень имидизации полиимидов различного химического строения

Образец, №	Полимер	$\alpha, \%$
1	Поли- N,N' -оксидифениленпиromеллитамидокислота, прогретая 40 мин. при 190°	63±5
2	Образец 1, дополнительно прогретый 60 мин. при 200°	91±1
3	То же, прогревание при 180, 200 и 300° по 1 часу [1]	92,5
4	Поли- N,N' -оксидифениленпиromеллитимид, промышенный образец	97±1
5	Поли- N,N' -дифенилсульфидипиromеллитимид	98±1
6	Поли- N,N' -трифенилоксид- n -фенилен-бис-тримеллитатимид	97±1
7	Поли- N,N' - n -фениленимид дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты	100±1
8	Поли- N,N' -дифенилоксидимид дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты	99±1
9	То же после дополнительного прогревания	98±1
10	Поли- N,N' -оксидифениленпиromеллитимид (промышенный, ориентированный образец, степень вытяжки 1,5): — электрический вектор излучения параллелен направлению вытяжки — электрический вектор излучения перпендикулярен направлению вытяжки — в неполяризованном свете	99,5±1 92±1 96,5±1

чениями направлен приблизительно под прямым углом к оси макромолекулы. Схематически цепь макромолекулы данного полимера с формулой элементарного звена

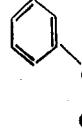


можно изобразить в виде



где линейные участки молекулы заменены прямыми отрезками. Поэтому исчезновение полосы 1660 cm^{-1} при электрическом векторе E_{\parallel} , параллельном направлению вытяжки, свидетельствует о совместной ориентации амидокислотных звеньев и основной цепи полиимida.

Поляризационные измерения позволяют оценить содержание дефектных структур другого типа, например межцепных спивок. Действительно, в этом случае кар-

бонильные группы  , вообще говоря, не будут ориентированы под прямым углом к направлению вытяжки полимера, и поэтому такие включения дадут вклад в параллельную E_{\parallel} полосу поглощения. Если все поглощение колебания

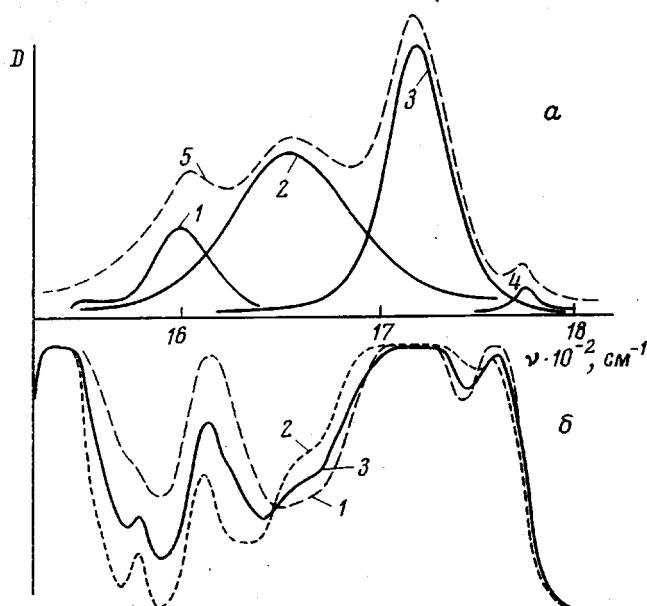


Рис. 4. а – Разложение спектральной кривой поглощения поли- N,N' -оксидифениленпиромеллитимидокислоты на составляющие и б – ИК-спектры ориентированного образца соответствующего полиимida в поляризованном (1, 2) и в неполяризованном свете (3). Пленка толщиной 30 мкм, запись на приборе Perkin-Elmer, M-621

а: 1 – 1600, 2 – 1660, 3 – 1720, 4 – 1780 см⁻¹, 5 – интегральная кривая; б: 1 – вектор излучения параллелен направлению вытяжки, 2 – перпендикулярен направлению вытяжки

1660 см⁻¹ при E_{\parallel} относить за счет межцепных сшивок, то содержание таких структур – менее 1% (табл. 2, образец 10).

Таким образом, предлагаемая методика может быть использована не только для количественных измерений степени имидизации ПАК, но и давать также сведения о природе дефектных структур полиимидов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушкин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975.
2. В. В. Коршак, Д. М. Магнанов, А. А. Изыннеев, Л. Д. Раднаева, А. И. Прокосова, Докл. АН СССР, 219, 353, 1974.
3. C. W. Tsimpris, K. G. Mayhan, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1151, 1973.
4. C. Fayatt, A. Foucaud, Bull. Soc. chim. France, 12, 4501, 1970.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 47.

TO THE DETERMINATION OF THE IMIDIZATION DEGREE
OF POLYAMIDOACIDS

*Krasovsky A. N., Antonov N. G., Koton M. M.,
Kalinin'sh K. K., Kudryavtsev V. V.*

Summary

In the work the IR spectra of polyamidoacids (PAA) and the corresponding polyimides of different chemical structure are analyzed. It is shown that the most favourable possibilities for the quantitative determination of high PAA imidization degrees are appeared by using the bands of 1660 cm^{-1} (amide I) and 1545 cm^{-1} (amide II). The use of a computer program for separating the bands of PAA spectrum in the region of $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ permits to certainly estimate the value of PAA imidization degree for the values of the latter >0.9 . As applied to a number of polyimide specimens, this procedure has shown that the polymeric nature of materials is not a factor confining the completeness of imidization process, for certain polymeric specimens as well as for the model system: phthalanic acid - phenyl phthalimide the obtainment of defectless structures being possible. The study of oriented specimens under the polarized light has shown that the content of interchain crosslinks in polyimides is small.

УДК 541.64:547.39

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА
С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СОЛЯМИ

*Шаглаева Н. С., Бродская Э. И., Ржепска А. В.,
Лопырев В. А., Воронков М. Г.*

Разработан ИК-спектроскопический метод определения состава сополимера акриламида с акриловой кислотой и ее солями.

Сополимеры акриламида с α,β -ненасыщенными кислотами или их солями широко применяют в различных отраслях народного хозяйства [1]. Эффективность применения таких сополимеров в качестве флокулянтов наряду с некоторыми другими факторами определяется соотношением амидных, карбоксильных и карбоксилатных групп в макромолекуле. Очевидно, что состав сополимера является важным техническим параметром и его необходимо учитывать при использовании акриламидных полимеров.

Наиболее распространение для определения состава сополимеров получили методы, основанные на количественном определении азота по Кельдалью [2, 3], однако они не применимы к сополимерам, содержащим акрилат аммония, и к техническим образцам, загрязненным азотсодержащими примесями.

Известен потенциометрический метод определения состава сополимеров на основе акриламида [4, 5]. Недостаток этого метода в том, что при совместном присутствии карбоксильных, карбоксилатных групп α,β -ненасыщенных кислот в сополимере невозможно дифференцированно оценить содержание этих групп.

В работах [6, 7] указано на существенное различие в ИК-спектрах образцов полиакриламида в зависимости от степени их гидролиза.

Поскольку непосредственное определение ионизированной карбоксильной группы в сополимерах акриламида с акриловой кислотой затруднено (полоса 1704 cm^{-1} ν_{COOH} перекрывается полосой 1680 cm^{-1} ν_{CONH_2}), для количественного определения карбоксильных групп измеряли оптическую плотность полосы 1704 cm^{-1} модельных смесей, полученных прибавлением полиакриловой кислоты к специально приготовленному, негидролизованному образцу полиакриламида, лишенному кислотных групп.

Аналитическая зависимость оптической плотности D_{1704} от содержания полиакриловой кислоты (рис. 1) выражается уравнением

$$x_1 = 50,19y_1 - 5,05 \quad (1)$$
$$s=0,004, \quad R=0,999,$$