

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 4

УДК 541.64:547.127

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ

Котон М.М., Мелешко Т.К., Кудрявцев В.В.,
Нечаев П.П., Камзолкина Е.В., Богорад Н.Н.

Исследована циклизация поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамида кислоты в твердой фазе под действием уксусного ангидрида в присутствии пиридина. По ИК-спектрам продуктов циклизации прослежено изменение во времени оптической плотности полос поглощения, характерных для о-карбоксиамидных группировок, имидных и изоимидных циклов. Процесс химической имидизации описан кинетической схемой, включающей замыкание о-карбоксиамидных группировок в имидные и изоимидные циклы как две параллельные реакции первого порядка, а также изомеризацию изоимидных циклов в имидные как обратимую реакцию первого порядка. На основе кинетических данных предложен вероятный механизм химической имидизации полiamидокислоты.

При синтезе полиимидов по двухстадийной схеме форполимер—полиамидокислоту превращают в целевой продукт путем термообработки или под действием химических дегидратирующих агентов; в соответствии с этим различают термическую и химическую имидизацию [1].

Метод термической имидизации нашел широкое применение на практике. Однако существенным его недостатком является значительное ухудшение механических свойств полимера в начальный период термообработки [2–5], что связывают с уменьшением молекулярной массы [4, 6, 7], обусловленным обратимым характером реакций образования полиимидов и сильной зависимостью констант равновесия от температуры [8–11]. Для того чтобы избежать указанных недостатков и иметь возможность получать полимеры с заданной контролируемой молекулярной массой, соизмеримой с молекулярной массой исходной полiamидокислоты, по-видимому, необходимо воспользоваться принципиально иными методами превращения полiamидокислоты в полиимид, например методом химической имидизации.

Метод химической имидизации описан в основном в патентной литературе [12, 13]. В качестве дегидратирующих агентов обычно используют ангидриды карбоновых кислот в присутствии третичных аминов как катализаторов. Авторами работы [14] установлен ряд закономерностей химической имидизации при исследовании зависимости η целевых продуктов и степени превращения полiamидокислоты в полиимид от состава имидизующей смеси и величины рК_a, применявшегося в качестве катализатора основания. Там же постулированы возможные механизмы реакции.

Данная работа посвящена изучению кинетики процесса химической имидизации, так как в литературе этот вопрос не отражен.

В качестве объекта исследований выбрана поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислота. Сформованную в виде пленок полiamидокислоту обрабатывали в температурных пределах от 20 до 65° имидизующей смесью, состоящей из бензонала, уксусного ангидрида и пиридина. Концентрации бензольного раствора по уксусному ангидриду и пиридину составляли 1,0 моль/л.

Полiamидокислоту получали по методике работы [15] с $[\eta]=2,0-2,5$ дL/g в виде 12,5%-ного раствора в N,N-диметилформамиде (ДМФ). Исходный раствор разбавляли ДМФ до концентрации 3,0%, после чего из него отливали пленки толщиной $5\pm0,5$ мкм. ДМФ сушили кипячением над гидридом кальция и очищали перегонкой на вакуумной ректификационной колонке. Бензоль сушили кипячением над гидридом кальция, а затем перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 80°, уксусный ангидрид — над пятиокисью фосфора и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 140°, пиридин — над KOH, затем дважды перегоняли над едким кали, отбирая фракцию с т. кип.

Кинетические параметры химической имидизации
 $E_1 = 76,2 \pm 7,9$, $E_2 = 8,4 \pm 3,7$, $E_3 = 1,6 \pm 1,1$, $E_4 = 37,0 \pm 6,2$ кДж/моль

Опыт, №	T°	β / γ	$(k_1+k_2) \cdot 10^4$, с^{-1}	$k_1 \cdot 10^4$, с^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$, с^{-1}	$\bar{\beta} / \bar{\gamma}$	$(k_3+k_4) \cdot 10^5$, с^{-1}	$k_3 \cdot 10^5$, с^{-1}	$k_4 \cdot 10^5$, с^{-1}
1	22	3,11	1,17 * 0,67 ** 0,57 ***	0,89 0,51 0,43	0,28 0,16 0,14	10,1	0,091 ** 0,091 ***	0,083 0,083	0,008 0,008
2	35	2,85	3,27 * 3,02 ** 2,72 ***	2,42 2,23 2,01	0,85 0,79 0,71	-	-	-	-
3	50	2,98	19,5 * 12,8 ** 11,3 ***	14,6 9,6 8,5	4,9 3,2 2,8	18,5	0,63 ** 0,67 ***	0,60 0,63	0,03 0,04
4	65	2,36	39,2 * 31,3 ** 35,1 ***	27,5 22,1 24,6	11,7 9,2 10,5	18,6	1,21 ** 1,04 ***	1,15 0,99	0,06 0,05
5	65	-	-	-	-	18,4	1,08	1,03	0,05

* Величина рассчитана по убыли α .

** По накоплению β .

*** По изменению γ .

114–115°. Бензол, уксусный ангидрид и пиридин использовали для каждого кинетического опыта только свежеперегнанные.

Воздушносушие пленки выдерживали не менее 20 ч при комнатной температуре в сухом бензole в целях промывки и набухания, затем их помещали в термостатируемую имидизующую смесь. Через определенные промежутки времени пленки извлекали из реакционной ванны, промывали сухим бензолом, сушили, после чего регистрировали их ИК-спектры. Спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в области 700–3600 см⁻¹.

По ходу изучаемого процесса характерные для амидокислотных *o*-карбоксиамидных звеньев полосы поглощения в областях 3280, 1660 и 1535 см⁻¹ [7, 16, 17] постепенно исчезают. Наблюдается появление и рост интенсивностей полос поглощения в областях 1780 (в дублете с 1720), 1380 и 725 см⁻¹, характерных для имидного цикла [7, 16, 17]. Появляются и растут, а затем убывают полосы поглощения в областях 1805 (в дублете с 1710) и 915 см⁻¹, характерные для изоимидного цикла [2, 5, 18].

При проведении опытов учитывали, что изоимидный цикл не стабилен: он легко гидролизуется следами влаги, образуя *o*-карбоксиамид, и легко раскрывается при воздействии нуклеофильных агентов с образованием функциональных производных *o*-карбоксиамидов [5].

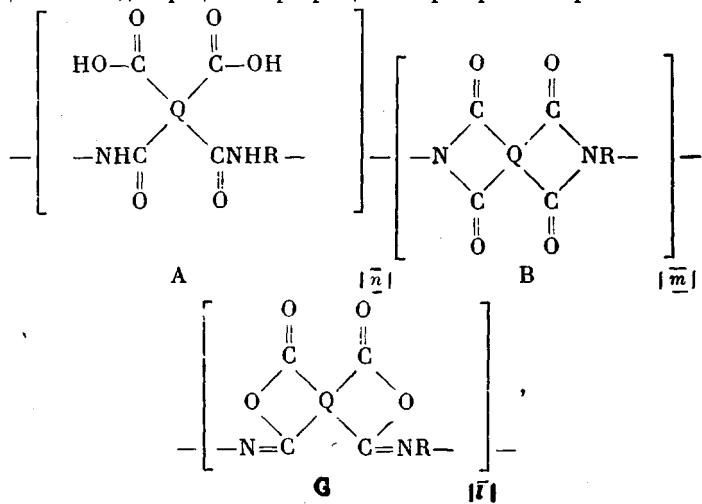
Количественно ход превращений оценивали как по убыли *o*-карбоксиамидных звеньев, так и по накоплению имидных и изоимидных циклов. За убылью концентрации амидокислотных звеньев следили по полосе амид-II (1535 см⁻¹), интенсивность которой по мере циклизации уменьшалась. При больших степенях превращения полоса амид-II становилась слабым плечом на склоне полосы 1500 см⁻¹ (колебания ароматического кольца), интенсивность которой в ходе реакции не изменяется. Разделение полос осуществляли графическим способом. Использование для расчетов полосы 3280 см⁻¹ (валентные колебания NH) осложнено причинами, изложенными в работе [17]. Накопление имидных циклов оценивали по полосе 725 см⁻¹, изоимидных циклов – по полосе 915 см⁻¹. В области полосы 915 см⁻¹ в спектрах полiamидокислоты и полииимида имелся слабый фон, оптическую плотность которого (D_{915})₀ вычитали. Расчет полос 1780 и 1805 см⁻¹ затруднен. Из литературы [19] известно, что $\varepsilon_{1805}/\varepsilon_{1780} \approx 5$, и при наличии в полимере звеньев обоих типов изменение их концентрации сложным образом отражается на поглощении в этой области. Использование полосы амид-I (1660 см⁻¹) и имидной полосы 1380 см⁻¹ осложнено из-за их высокой интенсивности, что требует понижения толщины пленок до 2 мкм. Работу с такими образцами трудно осуществить ввиду их малой прочности. Чтобы избежать влияния возможной неравномерности толщины пленок, оптические плотности расчетных полос были отнесены к оптической плотности внутреннего стандарта, в качестве которого использовали полосу 1015 см⁻¹ (колебания ароматического кольца).

Концентрации амидокислотных (A), имидных (B) и изоимидных (C) звеньев выражали в долях от их общего числа в системе. Доли *o*-карбоксиамидных α , имидных β и изоимидных γ звеньев вычисляли по формулам

$$\alpha = \frac{(D_{1535}/D_{1015})_t}{(D_{1535}/D_{1015})_0}; \quad \beta = \frac{(D_{725}/D_{1015})_t}{(D_{725}/D_{1015})_0}; \quad \gamma = \frac{(D_{915}/D_{1015})_t}{(D_{915}/D_{1015})_0}$$

где D_t означает соответствующую текущую оптическую плотность, а D_0 – максимальную, определенную для образцов полиамидокислоты (в случае α), полииамида (в случае β), полизоимида (в случае γ), содержащих звенья практически одного типа. Средние значения $(D_{1535}/D_{1015})_0$, $(D_{725}/D_{1015})_0$, $(D_{915}/D_{1015})_0$ находили из измерений для 10 образцов. Для исходной полиамидокислоты $(D_{1535}/D_{1015})_0=6,5$; для полизоимида, полученного циклизацией полиамидокислоты под действием трифторуксусного ангидрида, по данным работы [5], $(D_{915}/D_{1015})_0=12,7$; для полииамида, полученного в условиях, описанных в данной работе, но с добавлением в имидизующую смесь безводного ацетата натрия $(D_{725}/D_{1015})_0=3,5$. Интересно отметить, что эта величина для полииамидных пленок, образующихся при термообработке полиамидокислоты до 250–300°, имеет практически то же значение.

Полагая, что в ходе процесса превращение претерпевает разновиденный полимер



где $Q = \text{---} \bigcirc \text{---}$ и $R = \text{---} \bigcirc \text{---} O \text{---} \bigcirc \text{---}$, считали, что общее число звеньев при этом не изменяется.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые процесса химической имидизации полиамидокислоты.

По ходу процесса сумма $(\alpha+\beta+\gamma)$ должна быть близка к единице, что и наблюдалось экспериментально, за исключением этапа, соответствующего резкому падению концентрации α -карбоксиамидных звеньев, когда $(\alpha+\beta+\gamma) \approx 0,8$. Это обстоятельство можно связать прежде всего с приближенным способом разделения полос 1535 и 1500 cm^{-1} .

Из рис. 1 видно, что в течение первых 40 мин от начала процесса α -карбоксиамидные звенья практически полностью исчерпываются и одновременно накапливаются имидные и изоимидные циклы. При более длительном проведении процесса концентрация изоимидных циклов уменьшается, а имидных – увеличивается. Однако полного исчезновения изоимидных звеньев не наблюдается. Можно предположить, что процесс химической имидизации будет описываться следующей кинетической схемой:



где А – α -карбоксиамидные группировки, В – имидные, С – изоимидные циклы.

Из кинетических кривых (рис. 1) следует, что скорость взаимных превращений В и С мала по сравнению со скоростью расходования А. Поэтому для описания начального этапа процесса целесообразно использовать упрощенную схему



Для кинетической схемы (II) должно соблюдаться условие постоянства отношения концентраций продуктов В и С в ходе процесса, т. е. $\beta/\gamma = \text{const}$. Условие выполняется во всех опытах при разных температурах (таблица), исключая только самые ранние стадии процесса, для которых величины β/γ оказываются заниженными. По нашему мнению, это вызвано тем, что на ранних стадиях кинетика осложнена влиянием диффузии реагентов в толщу пленки. Влияние диффузионных процессов на протекание имидизации отчетливо прослеживается, например, по кинетическим кривым, относящимся к более низкой температуре (рис. 2). В данном случае постоянство отношения β/γ начинает соблюдаться через 20–30 мин после начала процесса.

По кинетической кривой исчезновения А графически определяли сумму констант (k_1+k_2) (рис. 2, а) [20], ее находили также по кинетиче-

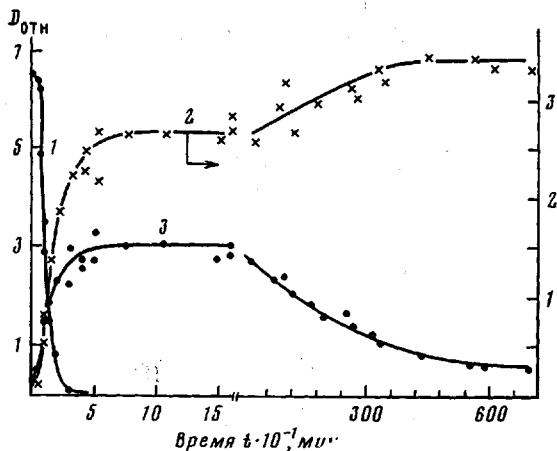


Рис. 1. Кинетические кривые процесса химической имидизации при 50°:
1 – расходование о-карбоксиамидных звеньев $(D_{1535}/D_{1015})_0 = 6,5$; 2 – накопление имидных циклов $(D_{725}/D_{1015})_0 = 3,5$; 3 – накопление и расходование изоимидных циклов $(D_{915}/D_{1015})_0 = 12,7$

ским кривым накопления В (рис. 2, б) и С (рис. 2, в) [21]. Для разделения констант использовали соотношение $k_1/k_2 = \beta/\gamma$ (таблица). Из рис. 2, б и в видно, что полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых отсекают на осах абсцисс отрезки, что, по-видимому, связано с осложнением кинетики диффузионными явлениями. Можно предполагать, что через 20–30 мин после начала процесса диффузионные явления заметного влияния на кинетику уже не оказывают. Константы скорости k_1 и k_2 (таблица), вычисленные по независимым кинетическим данным, достаточно хорошо совпадают, из чего следует, что процесс химической имидизации на начальном этапе описывается схемой (II), за исключением области, осложненной диффузионными явлениями. Различия полученных констант можно объяснить в первую очередь тем, что экспериментально определяемые доли звеньев α , β , γ соответствуют их действительным концентрациям с той точностью, которую позволяет обеспечить расчет по оптическим плотностям выбранных характеристических полос поглощения.

На завершающем этапе процесса кинетическая схема (I) принимает вид



Установление равновесия подтверждается модельными опытами, в которых в имидизующей смеси выдерживали пленки специально приготовленных полимеров, содержащих преимущественно звенья имида В или изоимида С. В результате в каждом из случаев достигалось примерно одинаковое соотношение имидного и изоимидного звеньев. При исследо-

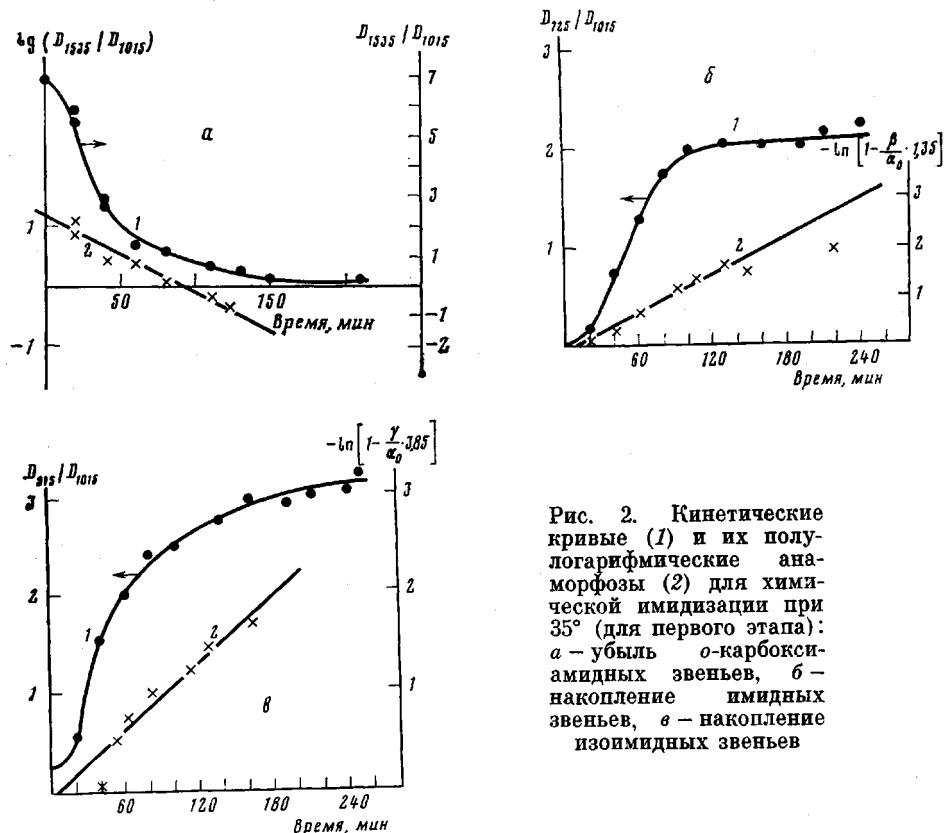
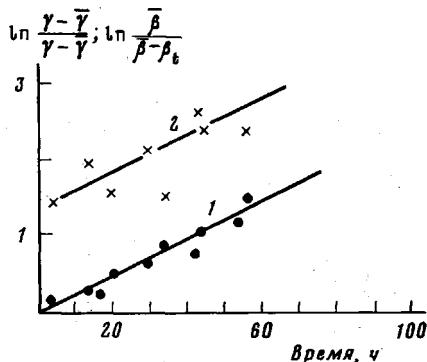


Рис. 2. Кинетические кривые (1) и их полулогарифмические анамorfозы (2) для химической имидизации при 35° (для первого этапа): а — убыль о-карбоксамидных звеньев, б — накопление имидных звеньев, в — накопление изоимидных звеньев

вании равновесия со стороны имида, были использованы образцы, полученные в результате химической имидизации и не подвергавшиеся термообработке.

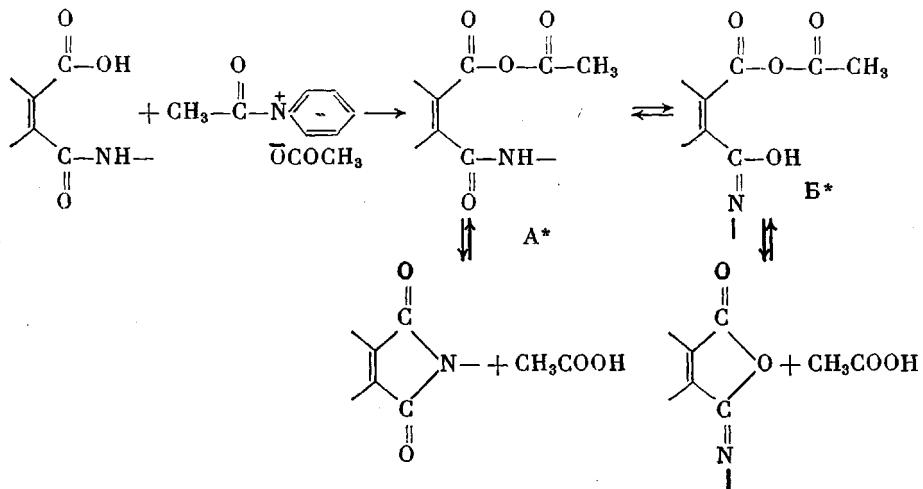
По кинетическим данным убыли изоимидного цикла и накопления имидного цикла согласно уравнению для обратимых реакций первого порядка [20], рассчитали сумму констант (k_3+k_4) (рис. 3, таблица). Равно-

Рис. 3. Полулогарифмические анамorfозы кинетических кривых для химической имидизации при 50° (для второго этапа): 1 — убыль изоимидных звеньев, 2 — накопление имидных звеньев



весные концентрации имидного и изоимидного цикла, выраженные в долях от общего числа звеньев в системе ($\bar{\beta}$ и $\bar{\gamma}$ соответственно), определяли из кинетических кривых по времени выхода на плато. Из отношения равновесных концентраций находили константу равновесия $K=k_3/k_4=\bar{\beta}/\bar{\gamma}$. Опыт 5 (таблица) соответствует модельной реакции изомеризации полизоимида. Наблюдается хорошее совпадение величин (k_3+k_4) для модельной реакции и исследуемого процесса химической имидизации. Все полученные константы скоростей удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса; соответствующие энергии активации приведены в таблице.

Полученные кинетические данные позволяют предложить механизм химической циклодегидратации полiamидокислоты, включающий взаимодействие *o*-(карбокси)амида с комплексом (уксусный ангидрид...пиридин), приводящее к образованию смешанного ангидрида [14] в двух тautомерных формах: *o*-(карбацетокси)амидной (A^*) и *o*-(карбацетокси)иминольной (B^*) [2, 21].



При циклизации форма A^* приводит к имидному циклу, а форма B^* — к иминолактонному (изоимидному) циклу. Случай изомеризации изоимидов под действием некоторых анионов в циклические имиды в органической химии известны [22]. По-видимому, в наших условиях изомеризацию может вызывать накапливающийся в имидизующей смеси ацетат-анион, под действием которого изоимидный цикл раскрывается, образуя снова в качестве переходного состояния смешанный ангидрид, и который обуславливает установление нового равновесия между формами A^* и B^* , сильно сдвинутого в сторону *o*-(карбацетокси)амидной формы.

Авторы выражают благодарность Б. З. Волчку и Н. В. Михайловой за помощь при анализе ИК-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 20.
2. Dine-Hart R. A., Wright W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 5, p. 609.
3. Коржавин Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1970, с. 65.
4. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
5. Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1764.
6. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Маркин В. С., Выгодский Я. С., Григорьев Т. В., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 650.
7. Денисов В. М., Кольцов А. И., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Бессонов М. И., Глухов Н. А., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1556.
8. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
9. Праведников А. Н., Кардаш И. Е. Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 349.
10. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Лавров С. В., Праведников А. Н. Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 7, с. 1660.
11. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Лавров С. В., Праведников А. Н. Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 9, с. 2155.
12. Endrey A. L. Пат. 3179630 (США).—Опубл. в РЖХим., 1967, 7/с/292П.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чудина Л. И., Чурочкина Н. А., Спирин Т. Н., Литовченко С. И. А. с. 410057 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1974, № 1, с. 89.
14. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Л., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирин Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 506.

15. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова Е. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 387.
16. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1863.
17. Красовский А. Н., Антонов Н. П., Котон М. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 19, № 4, с. 945.
18. Gay F. P., Berr C. E. J. Polimer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 7, p. 1935.
19. Семенова Л. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1979, с. 74.
20. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. З-е изд. испр. и доп. М.: Высшая школа, 1974, с. 148, 201.
21. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974, с. 275.
22. Ernst M. L., Schmir G. L. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 88, № 21, p. 5001.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1.VIII.1980

KINETIC STUDY OF CHEMICAL IMIDIZATION

*Koton M. M., Meleshko T. K., Kudryavtsev V. V.,
Netchaev P. P., Kamzolkina Ye. V., Bogorad N. N.*

Summary

The cyclization of poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitic acid in solid phase under the action of acetic anhydride in the presence of pyridine has been studied. With the aid of IR-spectroscopy of cyclization products the change of optical density of absorption bands being characteristic for *o*-carboxyamide residues of imide and isoimide cycles with time was observed. The process of chemical imidization is described by the kinetic scheme including the closure of *o*-carboxyamide residues into imide and isoimide cycles as two concurrent reactions of the first order as well as the isomerization of isoimide cycles into imide ones as a reversible reaction of the first order. Basing on kinetic data the possible mechanism of chemical imidization of polyamic acid is proposed.