

УДК 541.64:536.4:539.199

[Н. В. Михайлова], Н. Г. Антонов, А. Б. Шустров,
В. М. Денисов, А. И. Кольцов

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ

Из дихлорангидридов диметиловых эфиров пиromеллитовой кислоты определенного изомерного строения и диаминодифенилового эфира получены поли-*o*-карбометоксиамиды различного изомерного состава, в том числе поли-4,4'-дифениленоксид-2,4-дикарбометоксизофталамид и поли-4,4'-дифениленоксид-2,5-дикарбометокситерефталамид. Методами ИК- и ПМР-спектроскопии показано, что кинетика термической имидизации и завершенность процесса в блоке зависят от изомерного состава цепей полимера и от присутствия в растворе галогенидов. Осаждение полимеров толуолом или водой из растворов, в которых был осуществлен их синтез, и последующая сушка образцов при комнатной температуре при пониженном давлении вызывают имидизацию ~10% *o*-карбометоксамильных фрагментов.

Термической имидизации полiamидокислот (ПАК) — заключительному этапу в двустадийном методе получения ПИ посвящено значительное число работ (например, [1, 2]). Тем не менее влияние изомерного состава ПАК, а также реакций деструкции и ресинтеза *o*-амидокислотных фрагментов на ход процесса, его завершенность и свойства конечного продукта изучено недостаточно. Особенности кинетики термической имидизации объясняются в соответствии с предположением, что звенья ПАК способны вступать в реакцию лишь в определенном конформационном состоянии. Распределение по возможным состояниям, часто отождествляемым с конформациями *o*-амидокислотного фрагмента [1, с. 72], нарушается в ходе имидизации в блоке. Амидокислотное звено в форме *пара*-изомера в ПАК на основе пиromеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира (ПМ) более благоприятно для имидизации, чем в форме *мета*-изомера [3]. Поэтому сравнение хода имидизации в ПАК-ПМ, имеющих разный изомерный состав, может служить критерием проверки этой гипотезы, если циклизация *o*-карбоксиамидных фрагментов быстрее их деструкции, способствующей конформационным и конформационным перестройкам в цепях полимера в блоке.

На модельном соединении — пиромеллитдианиловой кислоте было показано, что в растворе процессы деструкции и изомеризации существенны уже при 100° (рис. 1, [4]). Было установлено, что наличие влаги в системе изначально или вследствие имидизации благоприятствует деструкции. В то же время эфиры *o*-амидокислот значительно устойчивее самих *o*-амидокислот, что подтверждают соответствующие опыты, литературные данные [5, 6], данные по стабильности эфиров амидокислот в сернокислотных растворах. Были получены поли-*o*-карбометоксиамиды (ПКА) со звеньями только *мета*- или только *пара*-изомерного строения. По ПМР-спектрам растворов, в которых был осуществлен синтез [7], из-за наличия хлористого водорода, выделяющегося при поликонденсации и взаимодействующего с CONH-группами в амидном растворителе аналогично хлориду лития [8], контроль получающегося продукта и его изомерного состава прост и надежен.

Синтез полимеров проводили по методике, аналогичной [5]. При 60° в метаноле из пиromеллитового диангидрида ($T_{пл}=286^{\circ}$) получали две изомерные формы *n*- и

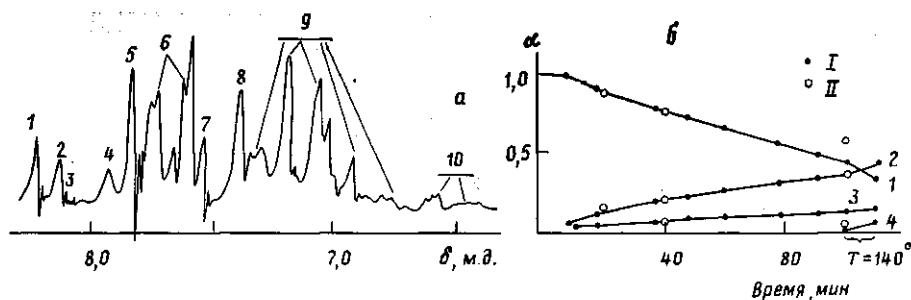
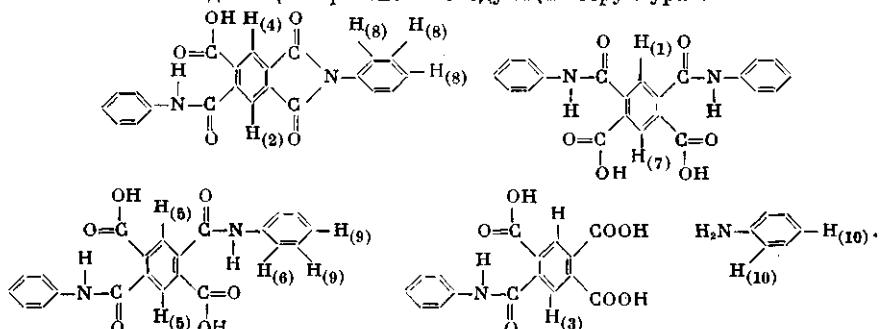


Рис. 1. Спектры ПМР прогретого раствора пиромеллитдиациловой кислоты (а) и изменение доли парагидрильных (I), мета-амидных (II), имидных (3) и аминных атомов азота (4) по мере прогревания при 100° (б). Отнесение полос в спектрах соответствует индексации протонов в следующих структурах:



I и II – данные спектров, снятых при температуре прогревания и при комнатной. Абсолютная ошибка ~0,05

m-диметилового эфира пиромеллитовой кислоты ($T_{пл}=238$ и 193°), которые разделяли, используя различную растворимость. Затем их обрабатывали тионилхлоридом, переводя в дихлорангидрид диметилового эфира пиромеллитовой кислоты ($T_{пл}$ изомеров 138 и 62° соответственно). Синтез полимера вели, добавляя к раствору диаминодифенилового эфира ($T_{пл}=186^{\circ}$) в ДМАА тот или иной изомер ацилирующего агента или их смесь в определенной пропорции и постепенно повышая температуру от -20° до комнатной, обычно без применения акцепторов хлористого водорода. Состав и строение низкомолекулярных соединений и полимеров контролировали по спектрам ПМР (спектрометр «Jeol C-60HL», рабочая частота 60 МГц, 10%-ные растворы исследуемых веществ). ИК-спектры снимали на спектрометре «Perkin – Elmer 580B».

Кинетика имидизации в пленках, отлитых из реакционных растворов, при обычном для ПАК режиме прогревания (по 30 мин при каждой температуре с интервалом 50° , начиная чаще всего со 100°) близка к обычной для ПАК ПМ. Несмотря на то что разброс данных для ПКМА ПМ больше, чем для ПАК, стоит отметить запаздывание циклизации у полимера со звенями *мета*-изомерного строения по сравнению с поли-4,4'-дифениленоксид-2,5-дикарбометокситерефталамидом (*n*-ПКМА ПМ). Для устранения взаимодействующего с *o*-карбометоксиамидными фрагментами хлористого водорода полимеры были высаждены из растворов избытком толуола или воды, осадок был промыт и высущен при пониженном давлении при комнатной температуре. Такая операция вызвала имидизацию $\sim 10\%$ *o*-карбометоксиамидных групп, что подтверждают ИК-спектры порошков и ПМР-спектры их растворов, области ароматических протонов в которых показаны на рис. 2.

Хим. сдвиги протонов амидных групп для *пара*- и *мета*-изомерных звеньев ПКМА в отсутствие галогенидов одинаковы. С учетом концентрации исследуемых растворов и характеристик используемого прибора отсутствие сигналов концевых групп в спектре позволяет утверждать, что среднечисленная степень полимеризации не меньше 25. Отнесение сигналов сделано на основе данных по модельным соединениям (см., например, рис. 1), изменений, происходящих при подъеме температуры и характера поведения сигналов при последовательном добавлении в растворы хлори-

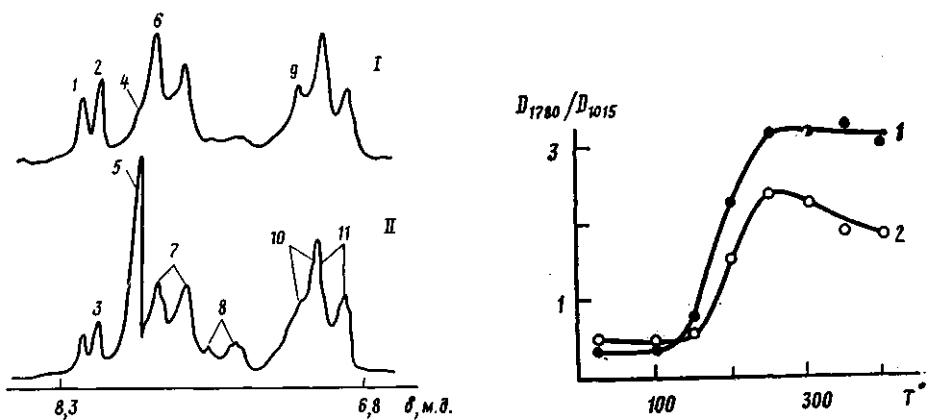


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ПМР растворов в DMAA *m*-ПКМА/ПИ ПМ (I) и *n*-ПКМА/ПИ ПМ (II). Отнесение полос в спектрах соответствует индексации протонов в следующих структурах:

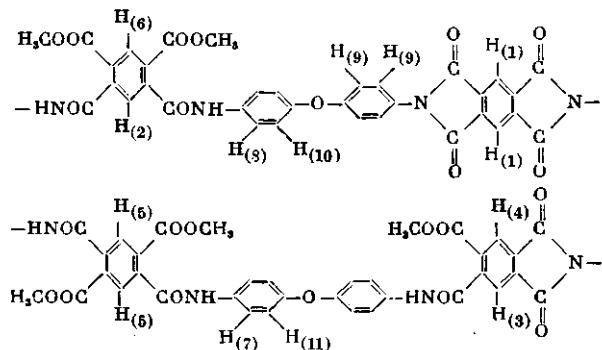


Рис. 3

Рис. 3. Изменение относительной интенсивности имидной полосы в зависимости от температуры в ИК-спектрах порошков осажденных *n*-ПКМА ПМ (1) и *m*-ПКМА ПМ (2), прогретых и затем спрессованных в таблетки с KBr. При каждой заданной температуре образцы прогревали 30 мин. Спектры сняты при комнатной температуре

да лития (сначала на него реагируют сигналы звеньев амидоимидного, затем *мета*- и, наконец, *пара*-изомерного строения; хим. сдвиги ароматических протонов, у которых в *ортого*-положении отсутствуют заместители, входящие в *o*-карбометокси- или в *o*-карбоксиамильные фрагменты, не меняются). Имидизация этих образцов показана на рис. 3. Появление имидных циклов в большей степени замедляет дальнейший процесс в полимере со звеньями *мета*-изомерного строения, чем с *пара*-изомерными звеньями.

Следует отметить, что растворы, полученные из осажденных полимеров, застуживаются, имеет место синерезис, но в случае *m*-ПКМА/ПИ ПМ это длится часы, тогда как у *n*-ПКМА/ПИ ПМ процесс занимает несколько суток. Вероятно, это связано со скоростями гидролиза сложноэфирных групп и процессов структурных перегруппировок, длиной и конформациями развязок между имидными циклами, влияющими на возникновение кристаллических областей. Превращение в студень необратимо, нагревание лишь увеличивает интенсивность окраски вследствие имидизации.

Постоянство изомерного состава при термической имидизации ПАК [9] в свете полученных результатов указывает на то, что процессы деструкции-ресинтеза обеспечивают быструю релаксацию содержания изомерных форм к равновесному и способствуют структурным перестройкам в образце. Изомерный состав цепей влияет на ход имидизации в блоке и ее завершенность при снижении эффективности процессов деструкции-ресинтеза, как в случае поли-*o*-карбометоксиамидов.

Хлористый водород, выделяющийся в ходе поликонденсации и частично остающийся в растворе и в приготовляемых из него пленках, умень-

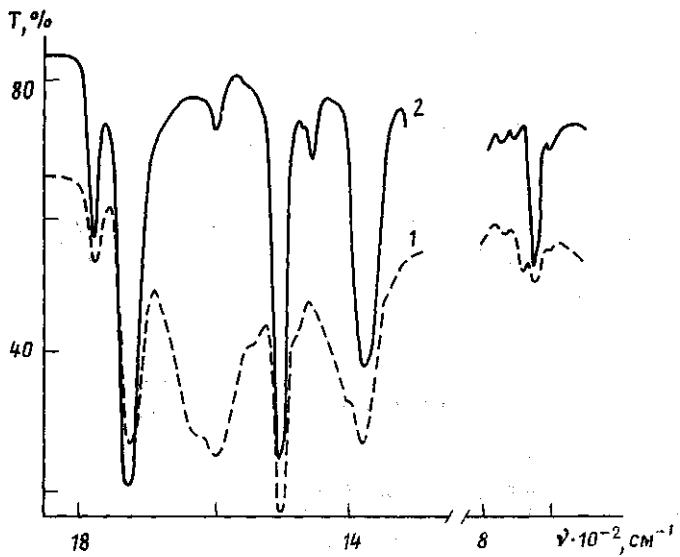


Рис. 4. ИК-спектры прогретых до 350° пленок, приготовленных из растворов *n*-ПКМА ПМ с добавкой хлорида лития (1) и без нее (2)

шает влияние изомерного состава цепей на ход имидизации в пленках, отлитых из растворов полимеров разного изомерного состава, в которые после завершения синтеза было добавлено различное количество хлорида лития, не удаляемого при прогревании образцов, в отличие от хлористого водорода. Галогениды на начальных этапах прогревания ускоряют имидизацию, способствуя превращению сложноэфирной группы в кислотную. Последнее подтверждают спектры ПМР, в которых при прогревании запаянных ампул кроме сигнала метильной группы метилового спирта появляется сигнал хлористого метила, и ИК-спектры продукта, полученного при добавлении хлорида лития, в которых присутствуют остаточные полосы $-\text{COO}^-$ (рис. 4). Появление *o*-амидокислотных фрагментов способствует деструкции цепей, увеличению подвижности в блоке и в целом имидизации.

В растворе взаимодействие сложноэфирных групп ПКМА с галогенидами более вероятно в звеньях *мета*-изомерного строения, чем *пара*-изомерного, так как появляющийся в результате реакции карбоксилат-ион в этом случае устойчивее. Расположение заместителей в ароматическом ядре ангидридионного фрагмента в случае *мета*-изомера благоприятно для делокализации отрицательного заряда, поэтому в аprotонных амидных растворителях коэффициент активности аниона у этого изомера меньше [10]. Отсюда в пленках на начальных этапах прогревания до полного удаления растворителя галогениды в большей мере ускоряют имидизацию *m*-ПКМА ПМ.

Остаточные полосы поглощения группы $-\text{COO}^-$ в ИК-спектре на рис. 4 свидетельствуют о том, что литиевая соль *o*-амидокислотного фрагмента имидизируется плохо. Замена *o*-группы $-\text{COOH}$ на $-\text{COOCH}_3$ или $-\text{COO}^-\text{Li}^+$ повышает стабильность амидных связей в цепях полимера, следовательно, уменьшает вероятность структурных перестроек в блоке по наиболее эффективному способу — через деструкцию-ресинтез. В этих условиях вырастает значение начального распределения циклизующихся группировок по возможным конформациям. Комплексообразование галогенид-ионов с амидными группами увеличивает долю неблагоприятных для реакции конформаций звена. Изложенное объясняет, почему в присутствии хлорида лития процесс имидизации не завершается в пленках ПКМА ПМ любого изомерного состава после прогревания их до 350°. В этих случаях, а также в ряде других считать полимер прогретым 30 ми-

при 300°, полностью имидизованным неоправданно, так как обычные для ПИ соотношения интенсивностей полос в ИК-спектрах не достигаются, и, кроме этого, в спектрах имеются полосы колебаний группы $-COO^-$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М. И., Когон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 325 с.
2. Polyimides. Synthesis, Characterization and Applications. V. 1/2./Ed. by Mittal K. L. N. Y., 1984. 1182 р.
3. Милевская И. С., Лукашова Н. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 24. № 6. С. 1302.
4. Шибаев Л. А., Даунгаузер С. А., Денисов В. М., Кольцов А. И., Сазанов Ю. Н., Жукова Т. И. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. С. 291.
5. Nishisaki S., Mochiwaki T. // J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc. 1968. V. 71. P. 1559.
6. Cotts P. M. // Polyimides. V. 1./Ed. by Mittal K. L. N. Y., 1984. Р. 223.
7. Шустров А. Б., Антонов Н. Г., Даунгаузер С. А., Денисов В. М., Кольцов А. И., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Когон М. М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 2. С. 390.
8. Антонов Н. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1987. 94 с. Антонов Н. Г., Денисов В. М., Кольцов А. И., Сафантьевский А. А., Шустров А. Б. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 3. С. 548.
9. Денисов В. М., Цаповецкий М. И., Бессонов М. И., Кольцов А. И., Когон М. М., Хачатуров А. С., Щербакова Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 702.
10. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л., 1979. С. 243.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
01.03.88

[N. V. Mikhailova], N. G. Antonov, A. B. Shustrov, V. M. Denisov,
A. I. Kol'tsov

EFFECT OF ISOMER COMPOSITION OF POLYAMIDE ACIDS ON THERMAL IMIDIZATION PROCESS

Summary

Poly-*o*-carbomethoxyamides of various isomeric structure – poly-4,4'-diphenylene oxide-2,4-dicarbomethoxyisophthalamide and poly-4,4'-diphenylene oxide-2,5-dicarbomethoxyterephthalamide – have been synthesized from dichlorides of dimethyl esters of pyromellite acid. It has been shown by IR- and PMR-spectroscopy methods that kinetics of thermal imidization and degree of conversion of the process in bulk depend on the isomer composition of polymer chains and on the presence of halides in solution. Precipitation of polymers from solutions with toluene or water and subsequent drying of samples at room temperature under lowered pressure result in imidization of ~10% of *o*-carbomethoxyamide fragments.