

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдина Н. Д., Райда В. С., Васильева О. Л., Денискин В. В., Степанец М. П., Ситников А. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1204
2. Heck R. F. // Organ. React. 1982. V. 27. P. 345.
3. Губен И., Вейль Т. Методы органической химии. Т. 2. М., 1967. 1032 с.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1983. 541 с.
5. Patel B. A., Ziegler C. B., Cortese N. A., Plevyak J. E., Zebovitz T. C., Terpko M., Heck R. F. // J. Organ. Chem. 1977. V. 42. P. 3903.
6. Heck R. F., Nolley J. P. // J. Organ. Chem. 1972. V. 37. P. 2320.
7. Ziegler C. B., Heck R. F. // J. Organ. Chem. 1978. V. 43. P. 2949.

Институт химии нефти СО  
Российской академии наук,  
Томск

Поступила в редакцию  
01.07.94

O. L. Vasil'yeva, V. S. Raida, Ye. Ye. Sirotkina

### INTRODUCING OF UNSATURATED GROUPS INTO POLYSTYRENE

#### Summary

Method of polymeranalogous transformations of PS by its iodination and subsequent condensation with substituted ethylenes in the presence of catalysts on the base of palladium salts has been developed. The conditions of reactions proceeding up to high degrees of transformation without noticeable side processes of crosslinking and degradation and permitting to obtain products of definite degree of transformation were found.

УДК 541.64 : 542.954

© 1992 г. А. А. Аскадский, Е. В. Кузнецова, В. В. Казанцева.  
А. Б. Березина

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТНЫХ ПЛЕНОК ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЯ ИХ ПЛОТНОСТИ

Проанализировано влияние содержания растворителя в полiamидокислотных пленках на их плотность, а также плотность упаковки молекул растворителя, содержащегося в пленках. Показано, что молекулы растворителя упакованы более плотно в полiamидокислотной пленке, чем в объеме чистого растворителя. Коэффициент молекулярной упаковки растворителя (ДМФА), содержащегося в пленке, составляет 0,713, в то время как в чистом растворителе эта величина равна 0,604. Получена экспериментальная зависимость плотности пленки от массового содержания растворителя, а также зависимость плотности пленки от степени имидизации. Найдено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Построена калибровочная зависимость, позволяющая сравнительно быстро определять степень имидизации полiamидокислотной пленки с достаточно хорошей точностью.

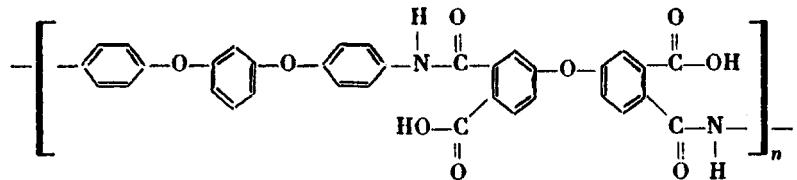
Как известно, процесс получения ПИ-пленок проходит через стадию образования полiamидокислоты (ПАК), которую подвергают термической циклизации, и при этом на различных стадиях процесса пленка содержит определенное количество растворителя. Цель настоящей работы – анализ изменения плотности ПАК-пленки в процессе нагревания с учетом плотности упаковки молекул растворителя, содержащегося в пленке.

Проанализируем изменения плотности ПАК-пленок, происходящие в результате нагревания. Известно, что исходная ПАК-пленка содержит определенное количество растворителя, например ДМФА, поэтому изменение объема, а следовательно, и плотности пленки при ее нагревании может происходить по нескольким причинам. Во-

первых, испарение растворителя, усиливающееся при возрастании температуры, во-вторых, увеличение степени имидизации с ростом температуры, т. е. изменение химического строения полимера.

Проанализируем роль каждого из этих факторов.

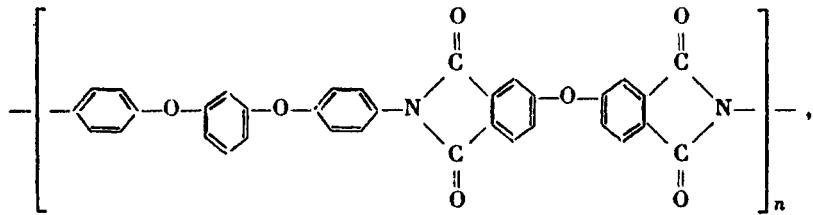
Анализ начнем с влияния степени имидизации. Для этого прежде всего рассчитаем ван-дер-ваальсовый объем исходной ПАК (не содержащей растворителя). Анализ будем проводить на примере ПАК, имеющей следующее химическое строение:



Ван-дер-ваальсовый объем ПАК  $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{ПАК}}$  равен<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} (\sum_i \Delta V_i)_{\text{ПАК}} = & 2\Delta V_{\text{C}, 43} + 2\Delta V_{\text{C}, 43} + 4\Delta V_{\text{C}, 19} + 6\Delta V_{\text{C}, 20} + 2\Delta V_{\text{C}, 21} + \\ & + 18\Delta V_{\text{C}, 19} + 2\Delta V_{\text{H}, 121} + 2\Delta V_{\text{H}, 123} + 18\Delta V_{\text{H}, 120} + 3\Delta V_{\text{O}, 127} + \\ & + 2\Delta V_{\text{O}, 123} + 2\Delta V_{\text{O}, 125} + 2\Delta V_{\text{N}, 141} \\ (\sum_i \Delta V_i)_{\text{ПАК}} = & 515,4 \text{A}^3. \end{aligned}$$

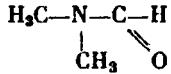
Для полностью зациклизованного ПИ, имеющего химическую структуру



ван-дер-ваальсовый объем  $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{ПИ}}$  равен

$$\begin{aligned} (\sum_i \Delta V_i)_{\text{ПИ}} = & 18\Delta V_{\text{C}, 19} + 4\Delta V_{\text{C}, 19} + 6\Delta V_{\text{C}, 20} + 2\Delta V_{\text{C}, 21} + 18\Delta V_{\text{H}, 120} + \\ & + 3\Delta V_{\text{O}, 127} + 4\Delta V_{\text{O}, 125} + 2\Delta V_{\text{N}, 140} \\ (\sum_i \Delta V_i)_{\text{ПИ}} = & 476,4 \text{A}^3. \end{aligned}$$

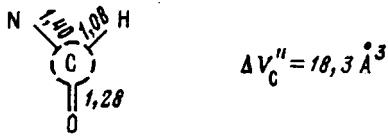
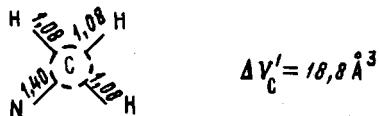
Теперь учтем влияние количества растворителя в пленке на молярный объем и плотность системы. Прежде всего нам нужно определить ван-дер-ваальсовый объем растворителя, который имеет химическую формулу



Ван-дер-ваальсовый объем растворителя  $(\sum_i \Delta V_i)_p$  определяли на основе табулированных значений  $\Delta V_i$ , приведенных в работе [1]. Недостающие значения  $\Delta V_i$  рассчитывали в настоящей работе и получили следующие инкременты объемов

<sup>1</sup> Индексы при  $\Delta V$  здесь и далее соответствуют номерам инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов, приведенных в работе [1, с. 104].

для структур:



В результате получаем

$$\left( \sum_i \Delta V_i \right)_p = 2\Delta V_C' + \Delta V_C'' + 6\Delta V_{H, 120} + \Delta V_{O, 125} + \Delta V_{N, 140}$$

$$\left( \sum_i \Delta V_i \right)_p = 73.65 \text{ } \text{\AA}^3.$$

Определим плотность системы в общем виде. Для композиционной системы она определяется из соотношения [2]

$$d = \frac{[xk_p + (1-x)k_n][xM_p + (1-x)M_n]}{N_A \left\{ x \left( \sum_i \Delta V_i \right)_p + (1-x) \left( \sum_i \Delta V_i \right)_n \right\}}, \quad (1)$$

где  $x$  – молярная доля растворителя;  $1-x$  – молярная доля полимера;  $k_p$  и  $k_n$  – коэффициенты молекулярной упаковки растворителя и полимера;  $M_p$  и  $M_n$  – ММ растворителя и полимера соответственно.

При расчете плотности по уравнению (1) необходимо учитывать, что в нашем случае в процессе имидизации происходят изменения как молекулярной массы повторяющегося звена полимера, так и его ван-дер-ваальсового объема. Учтем данные изменения. Для этого запишем, что молекулярная масса повторяющегося звена полимера  $M_n$  составляет

$$M_n = M_{ПАК} - 2\alpha M_{H_2O}, \quad (2)$$

где  $M_{ПАК}$  – молекулярная масса повторяющегося звена полiamидокислоты;  $\alpha$  – степень имидизации, выраженная в долях;  $M_{H_2O}$  – ММ воды.

Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера в процессе его имидизации рассчитывается на основе соотношения

$$\left( \sum_i \Delta V_i \right)_n = \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПАК} - \alpha \left[ \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПАК} - \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПИ} \right] \quad (3)$$

Тогда с учетом соотношений (2) и (3), уравнение (1) переписываем в виде

$$d = \frac{[xk_p + (1-x)k_n][xM_p + (1-x)(M_{ПАК} - 2\alpha M_{H_2O})]}{N_A \left\{ x \left( \sum_i \Delta V_i \right)_p + (1-x) \left[ \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПАК} - \alpha \left( \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПАК} - \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПИ} \right) \right] \right\}}. \quad (4)$$

Принимая во внимание численные значения  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПАК}$ ,  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{ПИ}$ ,  $M_p$ ,  $M_{ПАК}$ ,  $M_{ПИ}$ , получаем из выражения (4)

$$d = \frac{[xk_p + (1-x)k_n](602 - 529x - 36\alpha + 36\alpha x)}{N_A (515.4 - 438.75x - 39\alpha + 39\alpha x)} \quad (5)$$

По соотношению (5) можно рассчитать плотность полимера, содержащего определенное количество растворителя  $x$  и имеющего степень имидизации  $\alpha$ . Это можно проделать, если известен коэффициент молекулярной упаковки растворителя  $k_p$  и коэффициент молекулярной упаковки полимера  $k_n$ . Что касается коэффициента

молекулярной упаковки полимера, то его величина, как известно, слабо зависит от химического строения полимера и среднее его значение составляет 0,695 для пленочных материалов. Чтобы уточнить эту величину для ПИ, выбранного нами в качестве объекта исследования, были проведены опыты по измерению плотности ПИ-пленки, для которой степень имидизации практически равна 100%. Плотность определяли путем титрования смеси легкой и тяжелой жидкости до тех пор, пока пленка не переходит в объем жидкости; в этом случае плотность пленки и плотность жидкости одинакова (плотность последней измеряется денситром). В качестве рабочих жидкостей использовали толуол и четыреххлористый углерод. Коэффициент молекулярной упаковки полимера рассчитывали по соотношению [2]

$$k_{\text{ПИ}} = \frac{N_A \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{\text{ПИ}}}{M_{\text{ПИ}}/d_{\text{ПИ}}} ,$$

где  $d_{\text{ПИ}}$  — плотность ПИ.

В результате проведенных экспериментов оказалось, что  $k_{\text{ПИ}}=0,687$ . Эта величина была использована для дальнейших расчетов.

Что касается коэффициента молекулярной упаковки растворителя, то его величина в том случае, когда растворитель находится в свободном состоянии, определяется из соотношения

$$k_p = \frac{N_A \left( \sum_i \Delta V_i \right)_p}{M_p/d_p} ,$$

где  $d_p$  — плотность растворителя.

В случае ДМФА  $d_p=0,95$ ,  $k_p=0,604$ .

Однако, как показал проведенный нами анализ пленок на основе ПАК, содержащих различное количество растворителя и имеющих разную степень имидизации, величина коэффициента молекулярной упаковки растворителя, находящегося в пленке, существенно отличается от аналогичной величины для растворителя, находящегося в свободном состоянии.

Проведем соответствующие оценки. Для этого сначала запишем выражение, позволяющее определить молярную долю растворителя  $x$ , исходя из его массовой доли  $\beta$  и степени имидизации полимера  $\alpha$

$$x = \frac{1/M_p}{1/M_p + (1-\beta)/\beta (M_{\text{ПАК}} - 36)} \quad (6)$$

Для калибровки метода провели измерение плотности пленок ПАК с разной степенью имидизации и различным массовым содержанием растворителя. Результаты сведены в таблицу. На основе этих данных была определена молярная доля растворителя, а затем по уравнению (5) находили величину  $k_p$ , значения которой приведены в таблице.

Из таблицы видно, что при любой степени имидизации (в исследуемом нами диапазоне) и при любом содержании растворителя (также в исследуемом диапазоне) коэффициент молекулярной упаковки растворителя имеет примерно одинаковую величину и равен 0,713. Коэффициент молекулярной упаковки ДМФА в свободном состоянии составляет 0,604, следовательно, растворитель, находящийся в пленке, имеет другую структуру, и его молекулярная упаковка более плотная.

#### Плотность и коэффициент молекулярной упаковки в ПАК-пленках с различным содержанием растворителя и степенью имидизации

Количество растворителя $\beta$ , мас. %	Молярное содержание растворителя $x$	Степень имидизации $\alpha$	Экспериментальная плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Коэффициент молекулярной упаковки растворителя $k_p$
16,50	0,617	0,485	1,319	0,714
16,11	0,610	0,208	1,319	0,713
15,04	0,590	0,270	1,324	0,710
14,20	0,573	0,315	1,328	0,713
13,27	0,552	0,367	1,324	0,710
8,00	0,408	0,641	1,343	0,715

$$k_{p,\text{ср}}=0,713$$

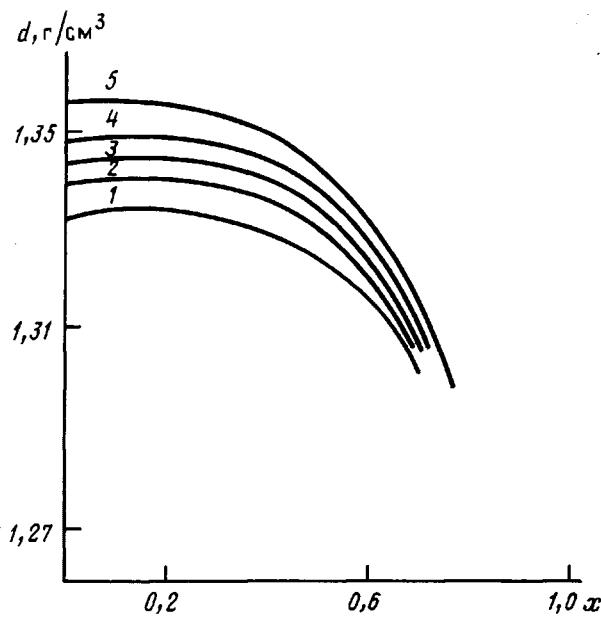


Рис. 1. Зависимости плотности ПАК-пленок  $d$  от молярной доли растворителя  $x$ .  $\alpha=0$  (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4) и 1,0 (5)

Имея величину  $k_p$ , можно построить зависимости плотности пленки с различной степенью имидизации  $\alpha$  от молярной (массовой) доли растворителя. Эти зависимости показаны на рис. 1. Видно, что при малом содержании растворителя плотность существенно зависит от степени имидизации, но практически не меняется с увеличением молярной доли растворителя от 0 до 0,2 и при малой степени имидизации может даже возрастать с увеличением молярной доли растворителя вплоть до  $x=0,2$ . Однако дальнейшее увеличение молярной доли растворителя выше 0,2 приводит к заметному падению плотности, но при этом степень имидизации оказывает меньшее влияние на плотность.

Теперь необходимо связать величину плотности полимера  $d$  со степенью имидизации  $\alpha$ . Для этого воспользуемся соотношением, предложенным в работе [3], которое связывает степень имидизации с массой растворителя (ДМФА), находящегося в пленке

$$\alpha = 1 - \frac{M_{\text{ПАК}}m}{2M_p(a-m)}, \quad (7)$$

где  $a$  — масса пленки с растворителем,  $m$  — масса растворителя, находящегося в пленке. Соотношение (7) получено исходя из следующих экспериментальных фактов. Известно, что полиамидокислоты прочно удерживают растворители амидного типа [4]. В случае поли(4,4'-дифенилоксид)пиromеллитамидокислоты, отлитой из раствора в диметилацетамиде, количество растворителя в пленке составляет 28%, что соответствует равномолярному соотношению диметилацетамид : карбоксиамидная группа. При этом сушка в вакууме при комнатной температуре не вызывает уменьшения этой величины [5]. Проведенная нами экспериментальная проверка на ПАК-пленках различных структур, полученных с применением ДМФА, полностью подтверждает эти данные. Было проведено независимое и наиболее точное определение количества связанного ДМФА после щелочного гидролиза образцов пленок различной степени имидизации, при котором происходит высвобождение ДМФА и разложение его до диметиламина; последний определялся прямым титрованием. Полученные результаты были положены в основу разработки метода определения степени циклизации по количеству связанного ДМФА [3]. О правомочности такого метода свидетельствуют также данные, полученные в работах [6, 7] при определении количества связанного ДМФА в системе ПАК – ПИ на основе пиromеллита диангидрида и *n*-фенилендиамина.

Экспериментальным подтверждением образования устойчивых ассоциатов состава 1 : 1 между карбоксильной группой и растворителем основного характера является

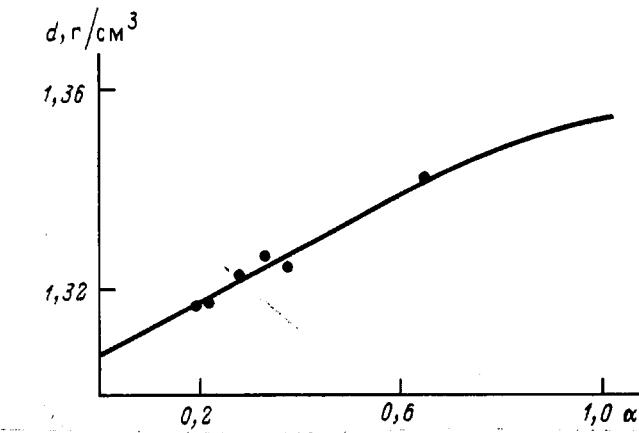


Рис. 2. Зависимость плотности ПАК-пленок  $d$  от степени имидизации  $\alpha$

ся определение содержания растворителя по данным элементного анализа на серу (в случае использования в качестве растворителя ДМСО). Эти данные имеются в работе [5].

Для дальнейшего анализа используем соотношение (7) с учетом того, что массовое содержание растворителя  $\beta=m/a$ .

Преобразуем соотношение (7) к виду

$$\frac{1}{(1-\alpha)} = \frac{2M_p(a-m)}{M_{\text{ПАК}}^m} \quad (8)$$

После дальнейших преобразований соотношения (8) получим

$$\frac{2M_p a/m}{M_{\text{ПАК}}} - \frac{2M_p}{M_{\text{ПАК}}} = \frac{1}{1-\alpha} \quad (9)$$

Учитывая, что  $m/a=\beta$ , из выражения (9) имеем

$$\frac{1}{1-\alpha} = \frac{2M_p(1-\beta)}{\beta M_{\text{ПАК}}} \quad (10)$$

Используем соотношение (6), переписав его в виде

$$\frac{x}{M_p} + \frac{x(1-\alpha)}{(M_{\text{ПАК}} - 36\alpha)} = \frac{1}{M_p} \quad (11)$$

После дальнейших его преобразований получим

$$\frac{1-\beta}{\beta} = \frac{(M_{\text{ПАК}} - 36\alpha)(1-x)}{M_p x} \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в соотношение (10), имеем

$$\frac{1}{1-\alpha} = \frac{2(M_{\text{ПАК}} - 36\alpha)(1-x)}{M_{\text{ПАК}} x} \quad (13)$$

Из выражения (13) следует

$$\frac{1-x}{x} = \frac{M_{\text{ПАК}}}{(1-\alpha)(M_{\text{ПАК}} - 36\alpha)} \quad (14)$$

Учитывая, что  $M_{\text{ПАК}}=602$ , из соотношения (14) получим

$$x = \frac{(1-\alpha)(602-36\alpha)}{903-638\alpha+36\alpha^2} \quad (15)$$

Подставляем выражение (15) в уравнение (5) и, учитывая, что  $k_p=0,713$ ,  $k_n=$

= 0,687, получим

$$d = \frac{(636,013 - 454,894\alpha + 25,668\alpha^2)(225,148 - 57,410\alpha + 2628\alpha^2)}{0,6023(903 - 638\alpha + 36\alpha^2)(201,278,7 - 60,641,7\alpha + 2759,4\alpha^2)} \quad (16)$$

Соотношение (16) связывает плотность  $d$  со степенью имидизации  $\alpha$ . Расчеты, проведенные по этому соотношению, привели к построению зависимости, показанной на рис. 2. Как видно, с увеличением степени имидизации плотность полимера возрастает, причем экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетную зависимость. С помощью этого графика можно с хорошей точностью определить  $\alpha$ , измерив плотность пленки.

Таким образом, проведенные в настоящей работе исследования позволили установить отличия молекулярной упаковки растворителя в ПАК-пленке по сравнению с упаковкой в объеме растворителя, а также на основе проведенных экспериментов и расчетов построить калибровочную зависимость плотности от степени имидизации, с помощью которой можно достаточно быстро и точно определить степень имидизации на основе измерения плотности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 248.
2. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. С. 320.
3. Гузеева Л. Н., Геращенко З. В., Кулезнев В. Н., Зимин Ю. Б., Донцова Э. П., Блинов В. Ф. А. с. 192270 СССР. 1983.
4. Kreuz J. A., Endrey A. L., Gay F. P., Sroog C. E. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. P. 2609.
5. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якушин Ф. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 598.
6. Tsimpris C. W., Mayhan K. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1151.
7. Tsimpris C. W., Mayhan K. G. // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. № 2. Р. 125.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
17.04.91

A. A. Askadskii, Ye. V. Kuznetsova, V. V. Kazantseva,  
A. B. Berezina

#### DETERMINATION OF THE DEGREE OF IMIDIZATION OF POLYAMIDOACID FILMS FROM THE DATA OF THEIR DENSITY MEASURING

#### S u m m a r y

Influence of the solvent content in polyamidoacid films on their density and the packing density of solvent molecules contained in films has been analysed. Solvent molecules are shown to have the higher packing density in the polyamidoacid film, than in the volume of pure solvent. The coefficient of the molecular packing of the solvent (DMFA) in the film is equal to 0.713, while in pure solvent this value is equal to 0.604. The experimental dependence of the film density of the mass content of a solvent and on the degree of imidization is obtained. The experimental and calculated data well coincide. The calibration curve is derived permitting to determine the degree of imidization of the polyamidoacid film rather fast and with rather good accuracy.