

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМИДИЗАЦИИ *пара*- И *мета*-ИЗОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© 1994 г. Н. Г. Антонов, А. В. Грибанов, В. М. Денисов, Н. Д. Кожурникова,
А. И. Кольцов, В. В. Кудрявцев, Г. В. Любимова, В. П. Слизкова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

По твердотельным спектрам ЯМР высокого разрешения на ядрах углерода оценено содержание *пара*- и *мета*-изомерных звеньев на различных стадиях термической имидизации полиамидокислоты, полученной конденсацией парафенилендиамина и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. В отличие от предшествующих в настоящей работе полимер не растворяли перед съемкой спектров, тем не менее в согласии с более ранними данными установлено, что *пара*- и *мета*-изомерные амидокислотные звенья расходуются приблизительно одинаково при имидизации, по крайней мере на средней стадии процесса. Обнаружено, что твердотельная имидизация не останавливается при охлаждении исследуемой полиамидокислоты до комнатной температуры и протекает на средней и поздней стадиях со скоростью несколько процентов в год.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в результате поликонденсации диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот образуются нерегулярные полиамидокислоты, содержащие сопоставимые количества *мета*- и *пара*-изомерных звеньев [1 - 3]. Было интересно выяснить, какой изомер карбоксиамидного фрагмента легче имидизуется. В работе [4] определяли изомерный состав на разных стадиях твердотельной термической имидизации полиамидокислоты на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана, имидизация которой не ведет к потере растворимости полимера. Оценка проведена по спектрам ЯМР углерода растворов полимера. Авторы пришли к выводу о сохранении соотношения *мета*- и *пара*-изомерных звеньев в процессе имидизации, т.е. об одинаковой склонности к имидизации звеньев обоих типов. Это заключение корректно при условии, что изомерный состав полимера в растворе сохраняется таким же, каким он был в твердом состоянии до растворения. Иными словами, в растворе при комнатной температуре деполиконденсация и ресинтез полиамидокислоты, которые возвращают изомерный состав к равновесным значениям, протекают медленно. Судя по имеющимся данным о скоростях и энергиях активации этих процессов в нагретых растворах [5 - 7], упомянутое выше условие должно соблюдаться при комнатной температуре. Тем не менее желательно проследить за имидизацией *пара*- и *мета*-изомерных карбоксиамидных звеньев без растворения

полимера, т.е. в условиях заведомо медленной изомеризации цепи. В настоящем исследовании изомерный состав оценен по спектрам ЯМР ^{13}C твердых образцов. Теоретические представления по обсуждаемому вопросу неоднозначны. В работе [8] проведен анализ препятствий конформационным переходам, необходимым для циклодегидратации (имидизации) без учета конкретной межцепной упаковки и сделан вывод о затрудненности имидизации *мета*-изомерных звеньев по сравнению с *пара*-изомерными на заключительной стадии процесса. С другой стороны, в недавней публикации [9] указано, что более плотная упаковка участков цепей с *пара*-изомерным строением амидокислотных (карбоксиамидных) звеньев должна затруднять имидизацию последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемая полиамидокислота получена поликонденсацией *n*-фенилендиамина с диангидридом 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты по методике [10]. Ступенчатую термическую имидизацию проводили в твердой фазе (порошок) на воздухе. Глубину имидизации определяли по ИК-спектрам поглощения по имидной полосе 1780 см^{-1} , отнесенной к эталонной 1510 см^{-1} [7]. Режимы и глубины имидизации приведены в таблице. Оказалось, что информация об общем содержании амидокислотных звеньев (*мета*- и *пара*-изомеров) имеется и в спектрах ЯМР ^{13}C , записанных для твердых образцов при их вращении под магическим углом (фурье-

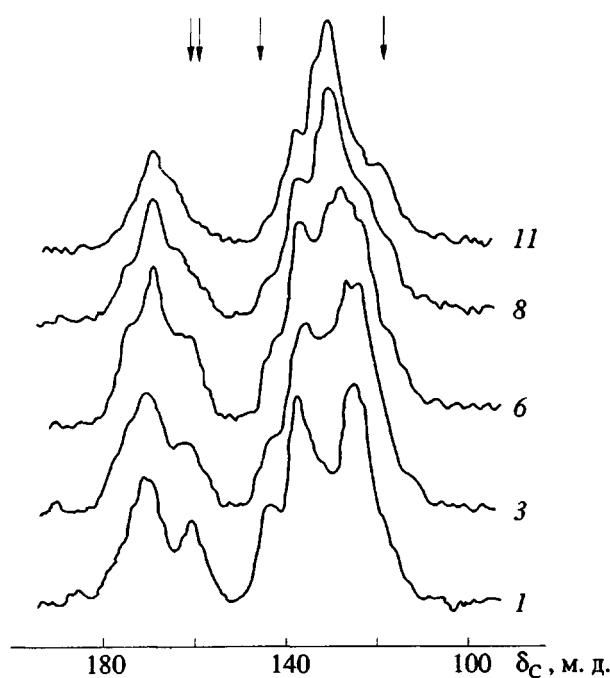


Рис. 1. Эволюция твердотельных спектров ЯМР ^{13}C высокого разрешения в процессе термической имидизации полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина. Цифры у спектров соответствуют номерам образцов из таблицы. Стрелки указывают сигналы, которые могут быть выделены и приписаны атомам углерода C^2 и C^6 имидизированного фрагмента (114 м. д.); C^3 *мета*-амидокислотного фрагмента (142 м. д.); C^1 *пара*- и *мета*-амидокислотных фрагментов (157 и 159 м. д. соответственно); в районе ~165 м. д. находится карбонильный сигнал примесного ДМАА.

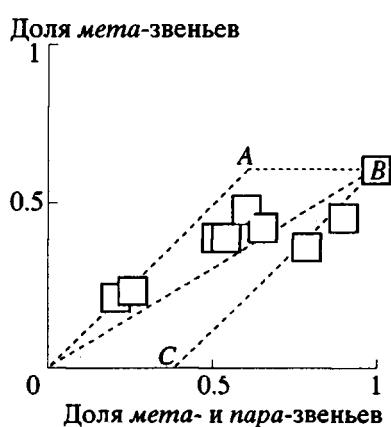


Рис. 2. Доля *мета*-изомерных амидокислотных фрагментов на разных стадиях твердотельной имидизации исследуемой полииамидокислоты (квадраты). Диагональ *OB* относится к случаю равных вероятностей имидизации *пара*- и *мета*-звеньев. В случаях сильно затрудненной имидизации *мета*- и *пара*-изомерных звеньев зависимость должна проходить через точки *A* или *C* соответственно.

спектрометр ЯМР СХР-100 фирмы "Брукнер", частота вращения 3700 Гц, число накопленных интерферограмм 1000 и более). Эти спектры содержат также отдельную информацию о количестве *мета*-изомерных звеньев. Соответствующие сигналы расположены на периферии областей перекрывающихся сигналов, что позволяет грубо оценивать их относительную интенсивность (рис. 1). Отнесение сигналов сделано на основе расшифрованных спектров ЯМР растворов родственного полимера [4], полученного конденсацией того же диангидрида с бис-(4-аминофенил)метилфенилметаном. Для исходного полимера (таблица, образец 1) принято, что общее содержание амидокислотных звеньев $[P_s(m+n)]$ равно 100%, причем 60% приходится на *мета*-изомерные звенья $[P_s(m)]$ [1 - 4]. Соответствующие величины для частично имидизованных образцов $P_f(m+n)$ по формулам

$$P_f(m+n) = 100 \frac{I_f(158)}{I_s(158)},$$

$$P_f(m) = 60 \frac{I_f(142)}{I_s(142)},$$

где $I_s(158)$, $I_f(158)$ и $I_s(142)$, $I_f(142)$ – суть интенсивности (площади) сигналов ЯМР углерода C_1 *мета*- и *пара*-амидокислотных звеньев (158 м. д.) и углерода C_3 *мета*-звеньев (142 м. д.), отнесенные к общей площади спектра¹. Индексы s и f относятся к исходному и имидизованным образцам из таблицы. Абсолютная погрешность оценки $P_f(m+n)$ и $P_f(m)$ близка к 5%. Эти данные приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные из таблицы более наглядно представлены на рис. 2, где на оси ординат отложено содержание *мета*-изомерных карбоксиамидных звеньев, а на оси абсцисс – общее содержание *мета*- и *пара*-изомерных звеньев. Видно, что в имидизации на ее средней стадии *мета*- и *пара*-изомерные звенья приняли участие приблизительно в равной степени. Экспериментальные точки дают повод думать о преимущественной вовлеченности в имидизацию *мета*-звеньев на начальном и *пара*-звеньев на конечном этапах процесса. Однако недостаточная точность определения содержания звеньев разного типа ставит под сомнение реальность таких особенностей. Можно поэтому заключить, что полученные здесь экспериментальные результаты согласуются с более ранними данными спектров ЯМР растворов родственной полииамидокислоты о приблизительно одинаковой

¹ Сами значения I_f едва ли точно отражают содержание соответствующих звеньев вследствие неодинаковой интенсивности сигналов разных атомов углерода в полученных спектрах.

Образцы исследованных полимеров и содержание в них амидокислотных звеньев

| Образец, № | Условия имидизации <i>T</i> , °C/время, мин | Суммарное содержание мета- и пара-изомерных звеньев (%) по данным* | | Содержание мета-изомерных звеньев по данным ЯМР* |
|------------|--|--|-----|--|
| | | ИК | ЯМР | |
| 1 | Исходный образец | 100 | 100 | 60 |
| 2 | 100/30 | 90 | 83 | 44 |
| 3 | 130/30 | 78 | 76 | 37 |
| 4 | 100/30 + 137/11 | — | 60 | 48 |
| 5 | 100/30 + 137/11** | 54 | 51 | 40 |
| 6 | 130/30 + 137/11 | — | 64 | 43 |
| 7 | 130/30 + 137/11** | 52 | 50 | 40 |
| 8 | 140/30 | 25 | 30 | 23 |
| 9 | 137/33 | — | 20 | 22 |
| 10 | 140/30** | 10 | <10 | <5 |
| 11 | 150/30 | ~3 | — | — |

* Абсолютная погрешность равна приблизительно ±5%.

** Спектры получены более чем через 2 года после термообработки.

склонности к имидизации двух изомерных амидокислотных звеньев [4].

Кажется интересным и неожиданным побочный результат описываемых экспериментов. Речь идет о повторных измерениях глубины имидизации трех образцов более чем через два года. Все это время порошкообразные образцы хранили в темноте при комнатной температуре в стеклянных пузырьках с закрытыми пробками. Во всех трех случаях методами твердотельного ЯМР и ИК-спектроскопии установлено существенное увеличение (на 10 - 15%) доли имидационных звеньев (ср. данные таблицы для образцов 4 и 5, 6

и 7, 8 и 10). Удивительно, что в твердом состоянии, без нагревания имидизация не только не останавливается, но протекает со скоростью, не меньшей, чем скорость имидизации полiamидокислоты в растворе ДМАА при той же (комнатной) температуре (~5% за год [11]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева С.Г., Виноградова С.В., Воробьев В.Д., Выгодский Я.С., Коршак В.В., Слоним И.Я., Спиррина Т.Н., Урман Я.Г., Чудина Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 803.
2. Денисов В.М., Светличный В.М., Зубков В.А., Кольцов А.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1498.
3. Антонов Н.Г., Гребенкин А.Н., Денисов В.М., Кольцов А.И. // Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М.М. Л.: Наука, 1989. С. 59.
4. Денисов В.М., Цаповецкий М.И., Бессонов М.И., Кольцов А.И., Котон М.М., Хачатуров А.С., Щербакова Л.М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 702.
5. Камзолкина Е.В., Нечаев П.П., Маркин В.С., Выгодский Я.С., Григорьева Г.В., Зайков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 9. С. 650.
6. 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.
7. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Полиимида - новый класс термостойких полимеров / Под ред. Бессонова М.И. Л.: Наука, 1983.
8. Милевская И.С., Лукашева Н.В., Ельяшевич А.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1302.
9. Baklagina Yu.A., Milevskaya I.S. // Polyamic Acids and Polyimides / Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A., C.R.C. Press, 1993. P. 197.
10. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Эскин В.Е., Барановская И.А., Дьяконова Н.А., Кольцов А.И., Михайлова Н.В., Денисов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2337.
11. Кольцов А.И., Бельникович Н.Г., Денисов В.М., Коржавин Л.Н., Михайлова Н.В., Никитин В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2506.

Study on the Imidization of *para*- and *meta*-Isomeric Units of Aromatic Poly(amic Acid)s Using Solid-State High-Resolution NMR Spectroscopy

N. G. Antonov, A. V. Gribanov, V. M. Denisov, N. D. Kozhurnikova, A. I. Kol'tsov,
V. V. Kudryavtsev, G. V. Lyubimova, and V. P. Sklizkova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – The content of *para*- and *meta*-isomeric units in the products formed at different stages of thermal imidization of the poly(amic acid) prepared by condensation of *para*-phenylene diamine with dianhydride of diphenyloxide(3,3',4,4'-tetracarboxylic acid) was estimated using solid-state high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy. Contrary to the procedure used in previous studies, the polymer was not dissolved prior to the spectra registration; nevertheless, in accordance with the earlier data, it was found that *para*- and *meta*-isomeric amic acid units were almost equally involved in the imidization during the middle stages of the process. It was also found that the solid-state imidization does not come to a stop upon cooling of the poly(amic acid) to room temperature, but it continues during the middle and late stages, at a rate of several percent a year.