

УДК 541.64:547.97

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЗОХРОМОФОРНЫХ МЕТОК В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ<sup>1</sup>

© 1996 г. Петр Сисел

Отделение полимеров Института химической технологии, Чешская Республика

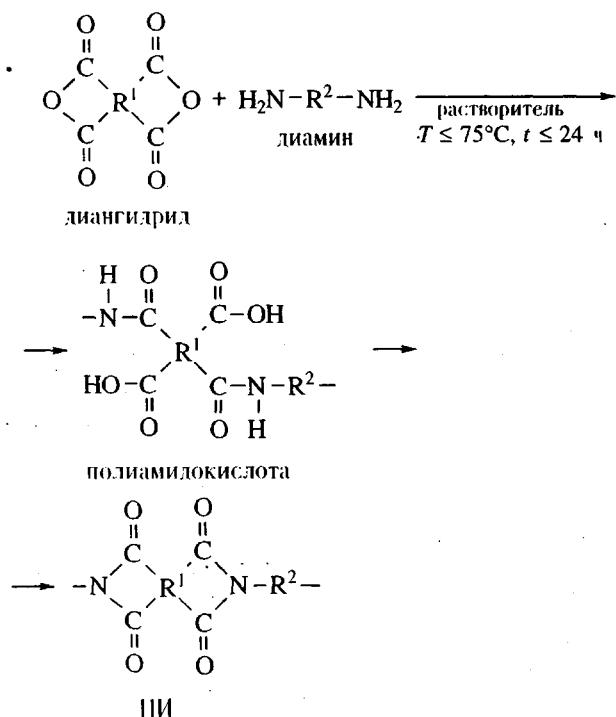
16628 Прага 6, Техническая, 5

Поступила в редакцию 02.04.95 г.

На основе исследования кинетики термической *цис-транс*-изомеризации фотоизомеризованных меток 4,4'-диаминоазобензола, введенных в основную цепь полимера, получены полукачественные данные о подвижности цепей полиамидокислот в растворе. Меченные полиамидокислоты различного химического состава, полученные по реакции диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилметана или 1,п-бис-(4-аминофенокси)алканов, анализировали методом спектроскопии в УФ и видимой области. Обсуждается связь полученных кинетических параметров со структурой исследованных полиамидокислот и условий изомеризации.

Ароматические полиимиды, относящиеся к классу полимеров, обладающих высокими эксплуатационными показателями, проявляют ряд прекрасных свойств [1], поэтому находят широкое применение во многих областях современной техники [2].

ПИ получают путем имидизации полиамидокислот в твердом состоянии [3] или в растворе [4]:



Изучение факторов, влияющих на эти реакции,

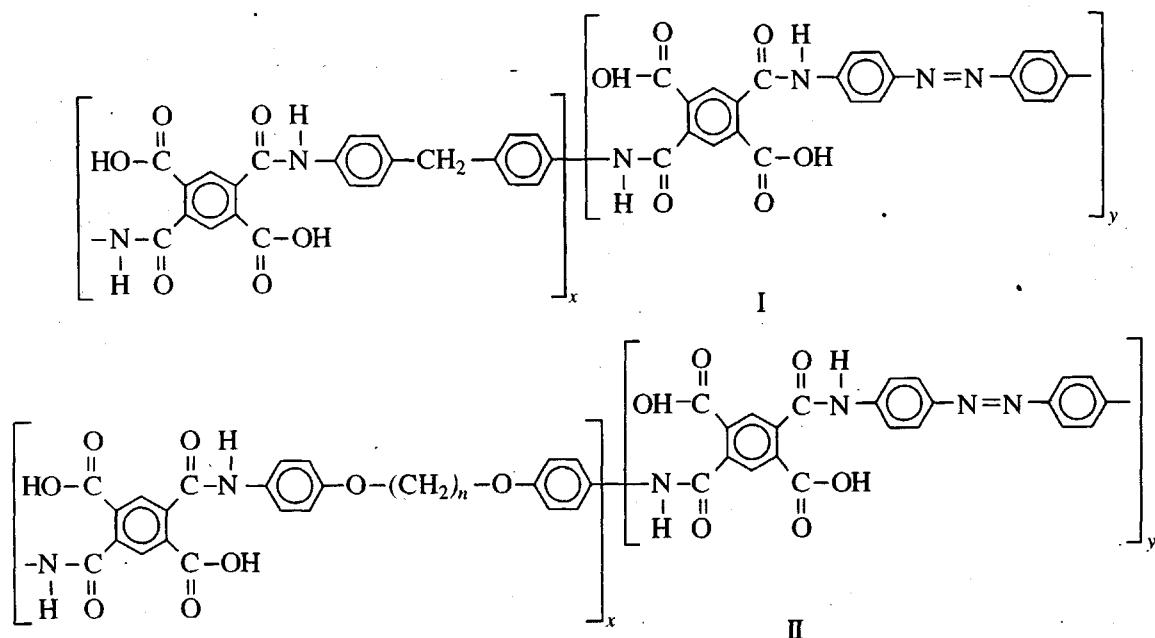
представляет особый интерес, так как свойства ПИ определяются главным образом стадией имидизации.

Имидизация полиамидокислот (ПАК) протекает путем нуклеофильной атаки на карбонильную группу пары свободных электронов атомов азота амида [5]. Полагают, что жесткость цепи ПАК влияет на оптимальную ориентацию реакционноспособных функциональных групп в реакции межмолекулярной имидизации [6]. До сих пор о жесткости (или подвижности) цепи ПАК судили в основном на основании косвенных данных о химической структуре мономеров (влияние мостиковых групп ароматических диаминов и диангидридов) и (или) экспериментальных данных о кинетике процесса имидизации [7, 8].

В настоящей работе мы сделали попытку получить полукачественные результаты о подвижности цепей ПАК в растворе на основе изучения кинетики термической *цис-транс*-изомеризации фотоизомеризованных меток 4,4'-диаминоазобензола, включенных в основную цепь полимера. Этот метод был использован для изучения подвижности молекул и физического старения полиимидов, полиэфиров и полиуретанов как в растворе, так и в виде пленок [9, 10]. Изомеризация хромофорных меток в твердых пленках отражает изменение локального свободного объема в непосредственной близости к ним, и это может быть использовано для изучения изменений в полимерной матрице в ходе физического старения. В разбавленных растворах изменение свободного объема не должно быть непосредственно связано с процессом изомеризации. Поэтому интересно установить, влияет ли природа цепи, связанной с меткой, на кинетические параметры процесса изомеризации.

Для этого мы использовали меченные ПАК с различным строением полимерных цепей, которые

<sup>1</sup> Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).



синтезировали по реакции диангидрида пиromеллитовой кислоты (ДАПК) с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДАФМ)-полимер I, или 1, *n*-бис-(4-аминофенокси)алканами-полимер II, *n* = 4, 10; *x* ≫ *y*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДАПК фирмы "Aldrich" перед использованием очищали путем сублимации и прогревания в вакууме при 200°C в течение ночи. ДАФМ фирмы "Aldrich" перекристаллизовывали из толуола. 1,4-Бис-(4-аминофенокси)бутан (ДАФБ) (по лит. данным  $T_{\text{кип}} = 136 - 137^{\circ}\text{C}$ , по нашим данным  $T_{\text{кип}} = 135^{\circ}\text{C}$ ) и 1,10-бис-(4-аминофенокси)декан (ДАФД) (по лит. данным  $T_{\text{кип}} = 117 - 118^{\circ}\text{C}$ , по нашим данным  $T_{\text{кип}} = 117^{\circ}\text{C}$ ) синтезировали по методике [11] в Институте химии высокомолекулярных соединений в Праге в лаборатории проф. Лабски. 4,4-Диаминоазобензол (ДААБ) фирмы "Estman Kodak" перекристаллизовывали из метанола. ДМФА фирмы "Lachema" (Чешская Республика) перегоняли в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и хранили в атмосфере азота.

Синтез меченых ПАК проводили в четырехгорной колбе, снабженной механической мешалкой, краном для ввода азота и холодильником с трубкой, заполненной осушителем. Установку для синтеза ПАК предварительно прогревали в течение 3 ч при 150°C. Диангидрид растворяли в ДМФА, затем вводили рассчитанное количество ДААБ (в виде раствора в ДМФА), смесь перемешивали в течение 1 ч. После добавления диамина (содержание твердых продуктов реакции составляло 8 мас. %) реакцию проводили в течение 24 ч при 25°C. Полимеры высаживали в метанол. Переосаждение повторяли трижды, чтобы удалить непрореагировавшую метку. Переосажденные полимеры собирали и сушили в вакууме до постоянной массы.

$M_n$  синтезированных ПАК составляла  $15000 \pm 2500$  (данные парофазной осмометрии ДМФА при 90°C). Продукты реакции анализировали также методами ПМР- и ИК-спектроскопии.

Для спектральных исследований использовали спектрометр "Specord M-42" ("Carl Zeis", Jena, Германия) для видимой и УФ-области спектра. Перекрывание полос поглощения азогруппы и полимерной матрицы учитывали путем сравнения спектра со спектром немеченой ПАК. Перед проведением опытов по термической *цис-транс*-изомеризации растворы полимеров, помещенные в спектрофотометрические кюветы, облучали ртутной лампой HQE (Германия) мощностью 40 Вт вне спектрометра. Для достижения фотостационарного состояния облучение образцов полимеров и последующие спектральные исследования проводили при одной и той же температуре. Время переноса кюветы в спектрометр составляло не более 5 с.

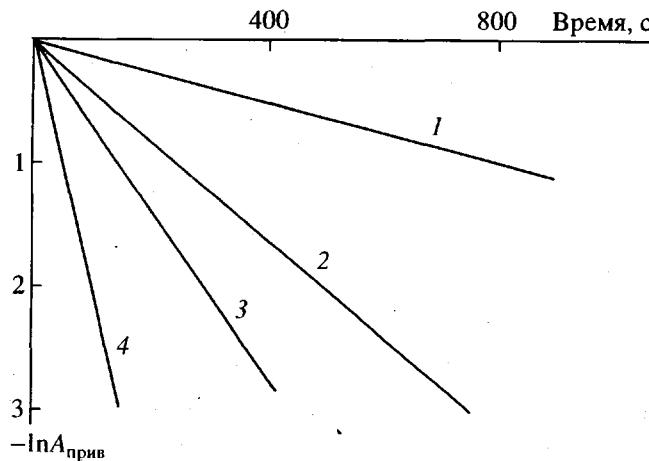
Величину приведенного поглощения  $A_{\text{прив}}$  рассчитывали исходя из измеренных значений поглощения с помощью уравнения

$$A_{\text{прив}} = (A_{\infty} - A_t)/(A_{\infty} - A_0), \quad (1)$$

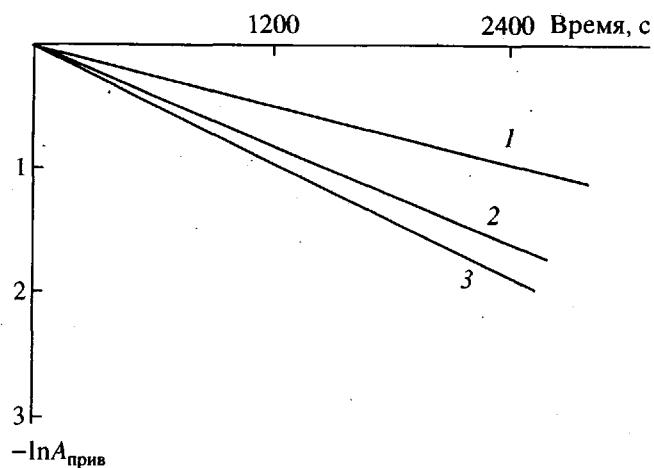
где  $A_{\infty}$ ,  $A_t$  и  $A_0$  – поглощения в моменты времени  $t_{\infty}$ ,  $t_t$  и  $t_0$  соответственно. Для аппроксимации зависимости приведенного поглощения от времени использовали комбинацию экспоненциальных функций

$$A_{\text{прив}} = \sum_i B_i e^{-t/R_i}, \quad (2)$$

где  $B_i$  – амплитуда, а  $R_i$  – константа релаксации.



**Рис. 1.** Экспоненциальная аппроксимация экспериментальной зависимости приведенного поглощения от времени при 18.0 (1), 30.8 (2), 36.4 (3) и 50.6°C (4) в ходе термической цис-транс-изомеризации в ДМФА.



**Рис. 2.** Экспоненциальная аппроксимация экспериментальной зависимости приведенного поглощения от времени при термической цис-транс-изомеризации азоостатков, введенных в состав различных ПАК: 1 – ДАПК–ДАФМ, 2 – ДАПК–ДАФБ, 3 – ДАПК–ДАФД в ДМФА при 43.3°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термическая цис-транс-изомеризация ДААБ-меток в ДМФА

Перед проведением синтеза ПАК, меченых ДААБ, были изучены спектры этого соединения в ДМФА. Чтобы получить растворы, содержащие 100% транс-изомера, их выдерживали в темноте в течение нескольких дней. Концентрация растворов составляла  $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л. Полоса поглощения с максимумом при 412 нм соответствует  $\pi-\pi^*$ -переходу цис-азосвязи в ДААБ;  $\pi-\pi^*$ -переход проявляется в виде полосы поглощения с максимумом при 450 нм.

В стационарном состоянии, достигнутом после облучения ртутной лампой мощностью 40 Вт, интенсивность полосы поглощения в области 412 нм уменьшается и появляется новая полоса в области 340 нм, соответствующая  $\pi-\pi^*$ -переходу

цис-азосвязи. После облучения возрастает также интенсивность полосы поглощения в области 450 нм (соответствует  $n-\pi^*$ -переходу для обоих изомеров).

За протеканием термической транс-цис-изомеризации ДААБ наблюдали по изменению оптической плотности в области 412 нм. Величину приведенного поглощения рассчитывали по уравнению (1). Во всех опытах полученные зависимости приведенного поглощения от времени удовлетворительно описывались экспоненциальной функцией с  $i = 1$  в уравнении (2). На рис. 1 приведены указанные зависимости, полученные при разных температурах. Видно, что чем выше температура эксперимента, тем выше скорость цис-транс-изомеризации метки. Константы релаксации, вычисленные для ряда температур с относительной ошибкой  $\pm 4\%$ , представлены в табл. 1. Изменение температуры на  $\sim 30^\circ\text{C}$  приводит к увеличению скорости релаксации более чем в 15 раз, хотя константа релаксации уменьшается не строго пропорционально увеличению температуры. Исходя из этих данных, энергия активации цис-транс-изомеризации ДААБ в ДМФА составляет 67 кДж/моль.

**Таблица 1.** Константы релаксации термической цис-транс-изомеризации ДААБ в ДМФА при различных температурах

Температура, °C	Константа релаксации, с
18.0	814.9
30.8	250.0
36.4	143.7
50.6	49.4

### Термическая цис-изомеризация азометок, введенных в основную цепь ПАК, в ДМФА

Полосы поглощения ( $\lambda_{\max, \text{транс}}$  остатков азо-соединения, встроенных в основную цепь ПАК, сдвинуты в сторону более низких длин волн по

**Таблица 2.** Характеристики исследованных полiamидо-кислот

Полiamидо-кислота	Остатки азосоединения на мономерное звено	$\lambda_{\text{макс, транс}}$ остатка, нм
ДАПК-ДАФМ	0.0036	376
ДАПК-ДАФБ	0.0047	380
ДАПК-ДАФД	0.0034	385

**Таблица 3.** Константы релаксации и энергии активации термической цис-транс-изомеризации остатков азосоединения в основной цепи ПАК в ДМФА

Полiamидо-кислота	Константа релаксации, с				Энергия активации, кДж/моль
	43.3°C	53.6°C	65.5°C	76.0°C	
ДАПК-ДАФМ	2628	804	279	111	86
ДАПК-ДАФБ	1460	713	237	94	78
ДАПК-ДАФД	1275	517	199	85	72

сравнению с ДААБ (табл. 2). В работе [5] этот факт объясняют тем, что по сравнению с амином амидная связь является более слабым электронодонором в отношении азосвязи. Структура исследованных ПАК также оказывает влияние на величину  $\lambda_{\text{макс, транс}}$  (табл. 2). Концентрация азометок (табл. 2) была выбрана очень низкой, так как ДААБ и остатки азосоединения, включенного в состав ПАК, имели в ДМФА высокий коэффициент экстинкции (например, ~40 000 л/моль см для ДААБ в ДМФА).

В соответствии с литературными данными [10] простые экспоненциальные зависимости приведенного поглощения от времени были получены при всех исследуемых температурах для изученного типа ПАК.

На рис. 2 показаны экспоненциальные зависимости приведенного поглощения для исследованных ПАК от времени, полученные при 43.3°C.

Скорость термической цис-транс-изомеризации свободной метки, введенной в немеченный раствор полимера, сравнима со скоростью изомеризации свободной метки в ДМФА. Это означает,

что наличие локального свободного объема не является важным фактором для изомеризации в разбавленных растворах.

Можно было предполагать, что структура цепи, связанной с меткой, приведет к различию в скорости цис-транс-изомеризации. Из кинетических данных по константам релаксации и энергиям активации (табл. 3) следуют полуколичественные выводы о влиянии алифатической части диаминного компонента на гибкость (эластичность) изученных ПАК.

Из приведенных в данной работе исследований нельзя сделать точного заключения о том, какой длины сегмент в ПАК, связанный с меткой, ответствен за наблюдаемый эффект. В дальнейшем мы планируем решить этот вопрос, используя меченные соединения с контролируемой ММ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sroog C.E. // Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
2. Bureau J.-M., Bernard F., Broussoux D. // Revue Technique Thomson – CSF. 1989. V. 20/21. P. 689.
3. Sroog C.E., Endrey A.L., Abramo S.V.C., Beer C.E., Edwards W.M., Olivier K.L. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 1373.
4. Arnold C.A., Summers J.D., Chen Y.P., Boit R.H., Chen D., McGrath J.E. // Polymer. 1989. V. 30. P. 986.
5. Ryu E., Mathisen R.J., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 1174.
6. Kim Y.J., Glass T.E., Lyle G.D., McGrath J.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1344.
7. Лавров С.В., Кардаш И.П., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2374.
8. Лавров С.В., Таланкина О.В., Воробьев В.Д., Изюмников А.Л., Кардаш И.П., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1886.
9. Paik C.S., Morawetz H. // Macromolecules. 1972. V. 5. P. 171.
10. Lamarré L., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1729.
11. Evans J.R., Orwoll R.A., Tang S.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 971.

## Thermal Isomerization of Azochromophoric Labels in the Backbone of Polyamic Acids

Petr Sysel

*Department of Polymers, Institute of Chemical Technology  
Technicka 5, 16628 Prague 6, Czech Republic*

**Abstract** – Semiquantitative data describing the motion of the chains of polyamic acids in solution were obtained from the kinetics of the thermal *cis* to *trans* isomerization of photoisomerized 4,4'-diaminoazobenzene labels incorporated into their main polymer chains. Labelled polyamic acids differing in chemical composition, based on pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenylmethane or 1,*n*-bis(4-aminophenoxy)alkanes were analyzed by using UV/VIS spectroscopy. The kinetic parameters calculated are discussed in relation to the structure of the explored polyamic acids and the conditions of the investigation.