

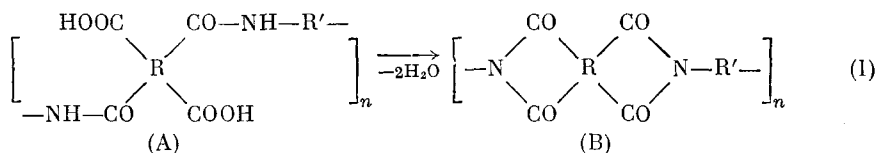
Е. В. КАМЗОЛКИНА, П. П. НЕЧАЕВ, В. С. МАРКИН,
Я. С. ВЫГОДСКИЙ, Т. В. ГРИГОРЬЕВА, Г. Е. ЗАЙКОВ

**РОЛЬ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИИМИДОВ.
НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 25 VII 1974)

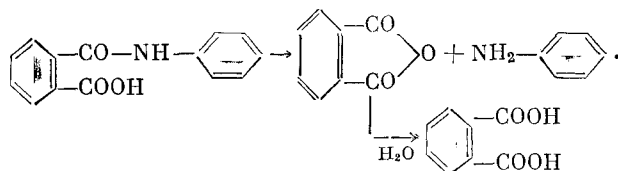
Полиимиды обычно получают имидизацией полиамидокислот (ПАК) при повышенной температуре, в условиях постоянного удаления воды. За последние годы появились работы, в которых процесс имидизации полиамидокислот изучался с помощью и.-к. спектроскопии (¹⁻³), а также по накоплению воды, выделяющейся в результате реакции (⁴).

Внутримолекулярная циклизация полиамидокислот, промежуточных веществ при синтезе полиимидов, очевидно, должна описываться уравнением первого порядка, что предполагает отсутствие деструктивных процессов, поскольку вода, которая, как полагают (⁵), может гидролизовать имидные и *o*-карбоксамидные связи полимера, удаляется из системы

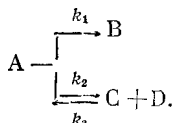


Однако, согласно экспериментальным данным, порядок реакции, определенный по накоплению имида или воды, в зависимости от температуры меняется от 2,2 до 3,2.

Ранее было показано (⁶⁻⁸), что *o*-карбоксамиды распадаются даже при 25°С по внутримолекулярному механизму (без участия воды) по схеме:



В неводных средах фталевый ангидрид не гидролизуется до фталевой кислоты и не выводится из системы, следовательно, такая реакция обратима (⁹). Таким образом, резкое уменьшение вязкости растворов полиамидокислот объясняется не участием воды в реакции гидролиза (¹⁰), а смещением равновесия вследствие перевода ангидридных групп в кислотные (⁹). Очевидно, процесс имидизации полиамидокислот должен описываться более сложной схемой, учитывающей протекание деструкции ПАК по внутримолекулярному механизму:



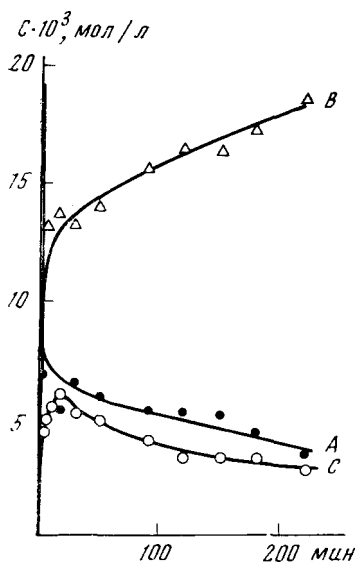


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации amino-, o-карбоксамидных и имидных групп от времени в ходе реакции имидизации в растворе при 180°С, начальная концентрация $A=2,5$ мол/л

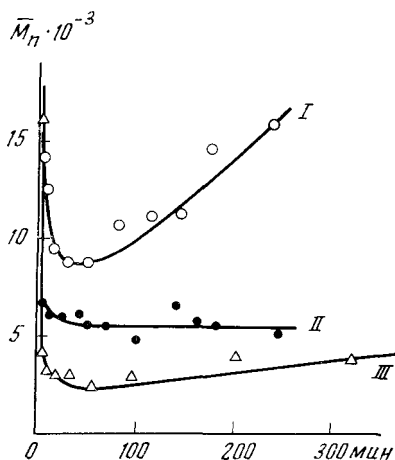


Рис. 2. Изменение среднечисленного молекулярного веса в ходе реакции имидизации при 150°С: I — $A=2,5 \cdot 10^{-1}$ мол/л, II — циклизация в твердой фазе; III — $A=2,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л

A — o-карбоксамидные группы, подвергающиеся циклизации; B — образующиеся в ходе реакции имидные циклы; C — концевые аминогруппы; D — концевые ангидридные группы.

Изучение процессов имидизации полнамидокислот на основе анилин-флуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксифенил-2,2-пропана, приводящей к образованию растворимого полиимида в растворе и в твердой фазе дало нам возможность наблюдать во времени изменение концентраций amino-, o-карбоксамидных и имидных групп.

За изменением среднечисленного молекулярного веса следили спектрофотометрически по изменению концентраций концевых аминогрупп, которые определяли по цветной реакции с N,N'-диэтиламино-n-бензальдегидом ($\lambda=440$ нм, $\epsilon=5,0$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) (¹¹). Так как в разбавленных растворах HCl распад o-карбоксамидных связей протекает за счет внутримолекулярного катализа и на несколько порядков быстрее, чем имидных циклов (^{7, 8, 11}), то путем гидролиза проб полимера в таких условиях (70°, 3 часа) можно было определить количество нециклизованных o-карбоксамидных звеньев. Концентрация имидных звеньев может быть определена по формуле

$$C = (D_{\infty} - D) \epsilon l,$$

D_{∞} — оптическая плотность раствора при полном гидролизе полимера; D — оптическая плотность раствора, отвечающая сумме концевых аминогрупп и NH $_2$ -групп, образовавшихся после окончания гидролиза нециклизованных o-карбоксамидных группировок.

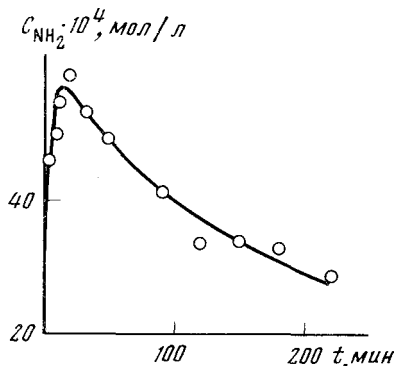


Рис. 3. Экспериментальные данные (точки) по изменению концентрации концевых аминогрупп в ходе имидизации полнамидокислоты при 180°С и расчетная кривая

Таблица 1

Эффективные константы скоростей реакций циклизации, распада и синтеза ПАК, протекающих в ходе имидизации, в зависимости от температуры

Т-ра, °С	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_3 \cdot 10$, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
120	1.8 ± 0.7	3.0 ± 0.5	—
150	11 ± 3	27 ± 5	5 ± 2
180	32 ± 5	100 ± 12	12 ± 1

Зависимость изменения концентраций amino-, o-карбоксамидных и имидных групп от времени представлена на рис. 1. По начальным участкам этих кинетических кривых были определены эффективные константы скоростей реакций. По конечным аминокруппам определялось изменение среднечисленного молекулярного веса в ходе реакции (рис. 2). Резкое падение молекулярного веса в на-

чальный момент времени с последующим его ростом согласуется с предложенной нами схемой. При этом падение молекулярного веса в меньшей степени протекает в более концентрированных растворах, так как реакция синтеза полимера описывается уравнением второго порядка. В твердой фазе увеличение молекулярного веса наблюдается только при температурах выше 200°, что связано с пониженной подвижностью макромолекул⁽¹²⁾.

Система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации реагентов во времени, выглядит следующим образом:

$$dA/dt = -(k_1 + k_2)A + k_3C^2, \quad dC/dt = k_2A + k_3C^2.$$

Уточнение значений констант k_1 и k_2 , определенных по начальному участку кривых B и C , и k_3 , определенной по спаду на кривой C (рис. 1), проводили путем численного решения системы уравнений на ЭВМ*. На рис. 3 представлены экспериментальные данные по изменению концентрации конечных аминокрупп в ходе имидизации полиамидокислоты при 180° и расчетная кривая с константами, приведенными в табл. 1,

$$E_1 = 17 \pm 2 \text{ ккал/моль}; \quad E_2 = 22 \pm 2 \text{ ккал/моль};$$

$$E_3 = 6 \pm 2 \text{ ккал/моль}.$$

Таким образом, можно считать установленным, что процесс имидизации полиамидокислот описывается предложенной схемой, предусматривающей протекание одновременно реакций внутримолекулярного распада, циклизации и синтеза ПАК. Данная схема применима для описания кинетики имидизации ПАК как в растворе, так и в твердой фазе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. A. Kreuz, A. L. Endrey et al., J. Polym. Sci., Part A, v. 4, № 10, 2601 (1966).
² А. Я. Ардашиков, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., т. А13, № 8, 1863 (1971).
³ Л. А. Лайус, М. И. Бессонов и др., Высокомолек. соед., т. А9, № 10, 2185 (1967).
⁴ С. В. Виноградова, З. В. Геращенко и др., ДАН, т. 203, № 4, 821 (1972).
⁵ Н. А. Адрова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1966, стр. 46.
⁶ M. L. Bender, Ynan-Lang Chow, T. Chloupek, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 5380 (1958).
⁷ П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2723.
⁸ П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев и др., J. Polym. Sci. Symp., Part C, № 42, 1425 (1973).
⁹ Е. П. Кардаш, А. Я. Ардашиков, А. П. Праведников, Высокомолек. соед., т. А9, 1914 (1967).
¹⁰ Н. Г. Бельникевич, Н. А. Адрова и др., Высокомолек. соед., т. А15, № 8, 1826 (1973).
¹¹ П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев и др., Высокомолек. соед., т. А15, № 3, 702 (1973).
¹² Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., т. Б9, № 8, 587 (1967).
¹³ Э. Ф. Брин, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, 1974.

* Счет проводился по программе Э. Ф. Брина⁽¹³⁾.