

## ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 541.64:678.6

А. И. ВОЛОЖИН, Л. Б. ЯКИМЦОВА, Э. Т. КРУТЬКО,  
 Л. Ю. ОСМОЛОВСКАЯ, И. А. ШИНГЕЛЬ

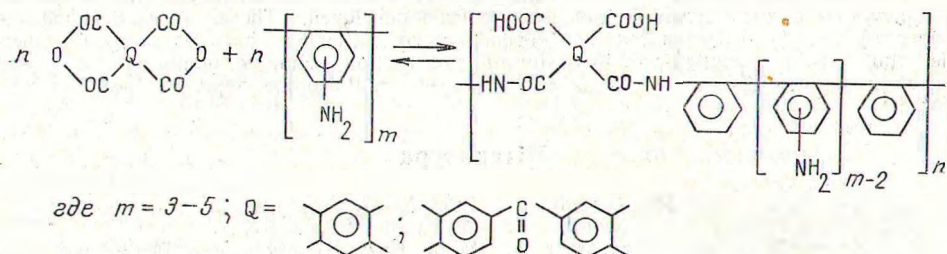
### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ ОЛИГОАМИНОФЕНИЛЕНА

Регулирование свойств полиимидных материалов возможно за счет образования в системе полимера сетчатой структуры, формируемой как химической модификацией линейных полимеров полифункциональными реакционноспособными соединениями [1, 2], так и использованием их в качестве мономеров [3].

В этой связи представляло интерес исследование возможности использования для синтеза сетчатых пленкообразующих полиимидов олигоаминофенилена, включая изучение термических превращений в твердой фазе полиаминоамидокислот на его основе, различающихся химическим строением диангидридной составляющей форполимера.

Синтез олигоаминофенилена и его очистку осуществляли по методике, описанной в [4].

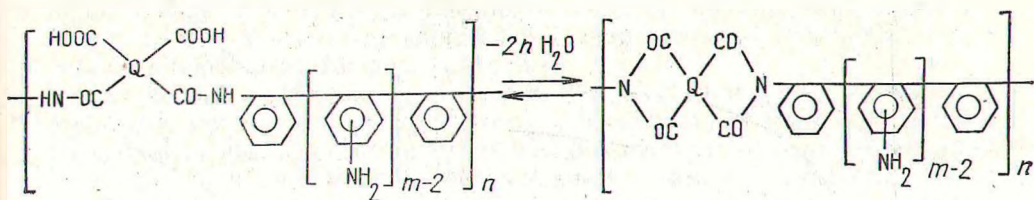
Форполимер — полиаминоамидокислоту (ПААК) получали путем низкотемпературной конденсации эквимольных количеств диангирида пиромеллитовой (ПМ), 3, 3', 4, 4'-бензофенонтетракарбоновой (БЗФ) кислот с олигоаминофениленом (ОАФ) в N-метил-2-пирролидоне по схеме:



Пленки ПААК формировали из растворов на стеклянных подложках. Для изучения процессов, протекающих в этих условиях, нами использован метод ИК-спектроскопии, широко применяемый для исследований термической циклизации полиамидокислот [5—7]. Образцы пленок полимеров после удаления растворителя в вакууме снимались со стеклянной подложки и прогревались в инертной среде в интервале температур (20—350 °С) в течение заданного времени в свободном состоянии. Толщина образцов полимерных пленок составляла  $3,0 \pm 0,5$  мкм. Температура в зоне реактора строго контролировалась терпарой и поддерживалась с точностью до 0,5 °С. ИК-спектры образцов пленок снимали на спектрофотометре Specord 75 IR при 20 °С.

При нагревании образцов полимеров их ИК-спектры существенно из-

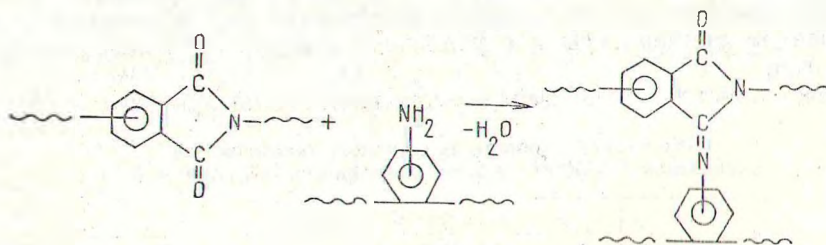
менялись. Сравнительный анализ ИК-спектров показал, что с повышением температуры прогрева пленок ПААК независимо от структуры их диангидридного фрагмента наряду с уменьшением интенсивности полос поглощения, характерных для амидокислотных групп (3280, 1660, 1550  $\text{см}^{-1}$ ), наблюдаются появление и рост интенсивности полос поглощения в области 1780 (в дублете с 1720), 1380, 725  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям групп  $\text{>C=O}$  и  $\text{>C=N<}$  в пятичленных имидных циклах, причем интенсивность их с повышением температуры прогревания возрастает до определенного предела. Такие изменения в ИК-спектрах однозначно свидетельствуют о протекании в твердой фазе ПААК реакции циклизации, сопровождающейся превращением амидокислотных групп ПААК в имидные:



При прогреве ПААК на основе ОАФ в ИК-спектрах полимеров наблюдаются аналогичные изменения, что и в ИК-спектрах полиаминокислот (ПАК), получаемых низкотемпературной конденсацией соответствующих диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами различного химического строения, обусловленные превращением ПАК в полиимиды [6].

При прогреве пленок ПААК в инертной среде от 250 до 350  $^{\circ}\text{C}$  в ИК-спектрах четко прослеживается полоса поглощения 3380  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в полимерах аминогрупп [8]. Следует отметить, что при прогреве пленок ПААК ниже 250  $^{\circ}\text{C}$  контроль полосы поглощения в области 3380  $\text{см}^{-1}$  затруднен в связи с перекрыванием ее соседними широкими полосами поглощения  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$  групп, присутствующими в форполимере.

Появляющаяся в ИК-спектрах полоса поглощения в области 1680  $\text{см}^{-1}$  образцов, прогретых при 250  $^{\circ}\text{C}$  и выше, по-видимому, можно идентифицировать как полосу, характерную для групп  $\text{>C=N-}$  [8]. Этот факт указывает на возможность образования при высоких температурах полимеров трехмерного строения за счет конденсации первичных аминогрупп с карбонильными группами имидных циклов полиаминоимидов по схеме:



Таким образом, в системах исследованных полимеров при прогреве в интервале 20—350  $^{\circ}\text{C}$  в инертной среде наряду с эффективно протекающими реакциями циклизации амидокислотных групп ПААК в имидные [7] имеют место и реакции конденсации первичных аминогрупп с карбонильными группами имидных циклов ПААК.

С целью выяснения влияния химического строения диангидридных

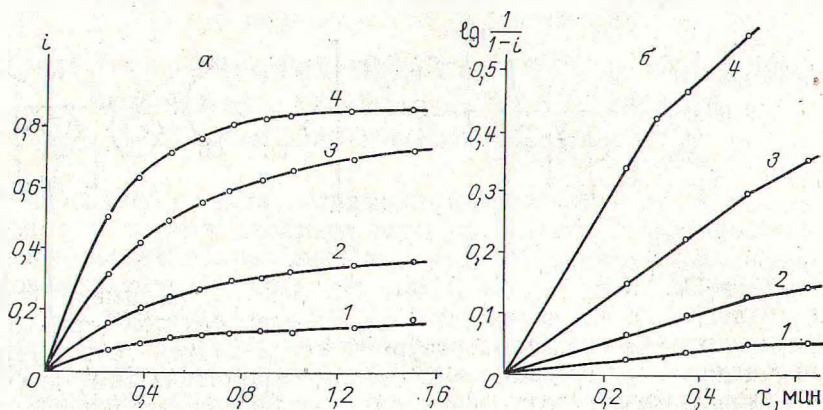
фрагментов макромолекул ПААК на особенности реакции циклизации в отличие от линейных ПАК с аналогичным химическим строением их диангидридной составляющей представляло интерес исследовать кинетику и определить кинетические параметры реакции циклизации для синтезированных ПААК.

Изучение кинетики циклизации (образования имидных циклов) проводили по полосам поглощения 1380 и 725 см<sup>-1</sup>.

Степень имидизации  $i$  вычисляли по формулам:

$$i_{1380} = \frac{(D_{1380}/D_{1500})_t}{(D_{1380}/D_{1500})_0}, \quad i_{725} = \frac{(D_{725}/D_{1500})_t}{(D_{725}/D_{1500})_0},$$

где  $D_t$  означает соответствующую текущую оптическую плотность,  $D_0$  —



Степень ( $i$ ) — а и полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых — б циклизации ПААК из диангирида БЗФ и ОАФ при 155 (1), 180 (2), 200 (3) и 220 (4) °С в зависимости от времени

максимальную, определенную для образцов полиимида. Средние значения  $(D_{1380}/D_{1500})_0$  и  $(D_{725}/D_{1500})_0$  находили из измерений для 10 образцов, прогретых при 350 °С в течение 20 мин.

На рисунке представлены кинетические кривые начальной стадии термической твердофазной циклизации ПААК из диангирида БЗФ и ОАФ при различных температурах, рассчитанные по полосе поглощения 1380 см<sup>-1</sup> по методу базисных линий. Кинетические кривые циклодегидратации ПААК указанного химического строения, рассчитанные по полосе поглощения 725 см<sup>-1</sup>, и ПААК, синтезированной из ОАФ и диангирида ПМ, имеют аналогичный предельный характер и качественно сходны с кинетическими кривыми, полученными при изучении процесса циклизации линейных полиамидокислот различного химического строения [6]. Как видно из рисунка, степень циклизации полимера возрастает с повышением температуры и с увеличением продолжительности термообработки.

Расчет констант скоростей реакции циклизации при различных тем-

Константы скорости термической твердофазной циклизации ПААК на основе диангиридов ПМ, БЗФ и ОАФ

Температура, °С	$K, \text{ мин}^{-1}$			
	ПМ—ОАФ		БЗФ—ОАФ	
	1380 см <sup>-1</sup>	725 см <sup>-1</sup>	1380 см <sup>-1</sup>	725 см <sup>-1</sup>
155	0,20	0,18	0,21	0,21
180	0,59	0,63	0,60	0,58
200	1,45	1,39	1,35	1,33
220	4,60	4,33	3,27	3,78

пературах на начальной стадии процесса проводился по формально-кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка (рисунок, б). Значения констант скоростей реакции термической твердофазной циклизации ПААК на основе диангидридов ПМ, БЗФ и ОАФ, рассчитанные по полосам поглощения 1380 и 725 см<sup>-1</sup>, приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что константы скорости циклизации ПААК возрастают с повышением температуры.

Энергии активации ( $E_a$ ) термической твердофазной циклизации ПААК определяли графически из зависимости константы скорости от температуры в аррениусовых координатах  $\lg K - 1/T$ . Установлено, что величины  $E_a$  отличаются незначительно для ПААК на основе диангидридов ПМ и БЗФ, составляя соответственно  $95 \pm 4$  и  $83 \pm 4$  кДж/моль. Полученные значения  $E_a$  для исследованных ПААК сравнимы с энергией активации циклизации линейных ПАК аналогичного химического строения их диангидридного фрагмента [9].

Исследование показало, что термические превращения в твердой фазе ПААК различного химического строения включают циклизацию амидокислотных групп и последующую конденсацию первичных аминных и карбонильных групп с образованием полимера сетчатого строения.

Кинетические параметры термической твердофазной циклизации ПААК на начальной стадии практически не зависят от химического строения диангидридного фрагмента макромолекул полимера.

### Summary

The thermal transformations of the oligoaminephenylene-based polyamineamide acids in the solid-phase have been studied by the IR-spectroscopic method. The kinetic parameters of cyclization have been determined.

### Литература

1. Воложин А. И., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1983. № 5. С. 90—93.
2. Воложин А. И., Якимцова Л. Б., Крутько Э. Т. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278, № 1. С. 139—141.
3. Телешов Э. Н., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172, № 6. С. 1347—1349.
4. Паушкин Я. М., Омаров О. Ю., Левашова В. И. // Докл. АН БССР. 1972. Т. 16, № 2. С. 132—134.
5. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В. и др. // Высокомол. соед. 1976. Т. 18 А, № 8. С. 1863—1869.
6. Лавров С. В., Таланкина О. Б., Воробьев В. Д. и др. // Высокомол. соед. 1980. Т. 22 А, № 8. С. 1886—1890.
7. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Жукова Т. И. и др. // Высокомол. соед. 1988. Т. 30 А, № 2. С. 328—333.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
9. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиамиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 72—75.

Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
28.12.88

УДК 541.64:539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК, И. Г. ПАПЛЕВКО, Е. И. ВЕЧЕР

### ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ НА МЕЖЦЕПНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

Суммарные межмолекулярные взаимодействия в неупорядоченных областях волокон из ароматических полиамидов, предопределяющие во многом их важнейшие эксплуатационные свойства, до сих пор не оценены количественно. В литературе имеются лишь расчетные данные, ка-