

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 11

УДК 541.64:543.422 (23+4)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ МЕТОДАМИ ПМР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов,
Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин*

Методами ПМР- и ИК-спектроскопии показано, что в растворах полiamидокислот при комнатной температуре происходит медленная внутримолекулярная имидизация, резко ускоряющаяся при повышении температуры. Другие возможные химические превращения в спектрах ПМР не проявляются. Энергия активации и предэкспоненциальный фактор удельной скорости имидизации в растворе в интервале 20–120° оказались близкими к соответствующим величинам, полученным для пленок при более высоких температурах. Показана высокая чувствительность химического сдвига общего сигнала водных и карбоксильных протонов к изменению доли имидизованных звеньев в достаточно осущенных растворах.

Вопрос о химических превращениях в растворах полiamидокислот (ПАК) интересен не только с научной, но и с практической точки зрения, поскольку раствор ПАК является промежуточным продуктом при получении полимидных волокон и пленок [1]. Имеющаяся в литературе информация о процессах, протекающих в растворах ПАК, недостаточна. В работах [2, 3] методом ИК-спектроскопии обнаружена имидизация при температурах выше комнатной на примере двух ПАК различного химического строения, причем в [3] предполагается одновременное протекание побочной реакции.

Настоящая работа предпринята с целью более подробного исследования возможных химических превращений растворов ПАК в широком интервале температур методами ИК- и ПМР-спектроскопии. В качестве объектов исследования выбраны известные ПАК – продукты поликонденсации пиromеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ПАК-ПМ) и с бис-(4-аминофениловым эфиrom) гидрохинона (ПАК-ПФГ) [1]. Для ПАК-ПМ имеются, в частности, подробные данные о кинетике имидизации при высоких температурах в пленках [4–6].

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы растворов ПАК-ПМ и ПАК-ПФГ в абсолютно сухих ДМФА и DMAA выдерживали при заданной температуре в запаянных ампулах, чтобы избежать поглощения влаги из атмосферы. Эти растворы использовали для получения спектров ПМР. ИК-спектры получены для тонких (несколько микрометров) пленок, отлитых из растворов, хранившихся заданное время в запаянных ампулах. Концентрация растворов – 10 вес.%. Спектры ПМР получены на спектрометре С-60НЛ (60 MHz) при 26°; ИК-спектры – на спектрометре UR-10. Химические сдвиги измерены в шкале τ [7] с погрешностью 0,03–0,1 м.д. в зависимости от ширины сигнала ПМР.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ПМР свежеприготовленных растворов ПАК-ПФГ и растворов, выдержанных в течение длительного времени при комнатной температуре; здесь же дана расшифровка спектров. Можно ука-

зать на следующие изменения в спектрах в результате длительного хранения образца: понижение интенсивности сигнала ПМР группы $-\text{NH}-\text{CO}-$ и повышение интенсивности сигнала подвижных протонов (быстро обменивающихся протонов воды и карбоксильных групп); наблюдается также смещение сигнала подвижных протонов к высоким значениям τ (к высоким полям). Эти факты однозначно указывают на протекание процесса имидизации, сопровождающегося сокращением числа амидных групп и выделением воды.

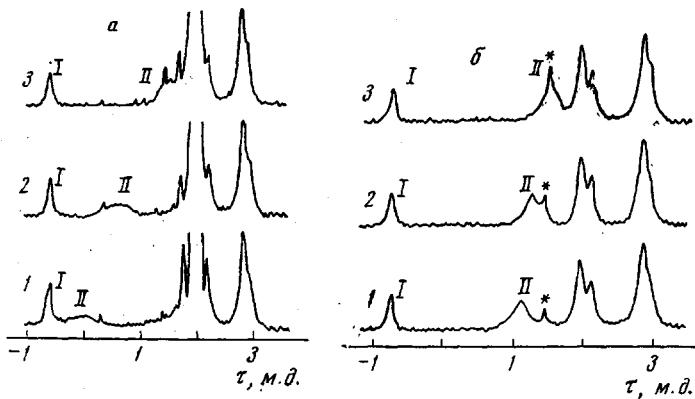


Рис. 1. Спектры ПМР раствора ПАК-ПФГ в ДМФА (а) и в ДМАА (б) при 22°; I — сигнал группы $-\text{NH}-\text{CO}-$; II — общий сигнал обменивающихся протонов группы $-\text{COOH}$ и H_2O :

Время хранения $t \cdot 10^{-6}$: а: 1 — 0; 2 — 13,6; 3 — 30,8 сек.; б: 1 — 0; 2 — 3,44; 3 — 10,4 сек.; звездочкой помечен примесной сигнал

Количественное изучение имидизации возможно путем измерения интенсивности растущего сигнала ПМР подвижных протонов и убывающего сигнала амидных групп. Однако абсолютная погрешность измерения интенсивности едва ли меньше 3 %. С гораздо большей точностью можно определить изменение доли имидизированных звеньев ПАК по химическому сдвигу сигнала подвижных протонов. Отношение начальной A_0 и текущей A концентраций карбоксильных групп находится из соотношения (1), обоснование которого дано в приложении

$$\frac{A_0}{A} = \frac{7,8/\delta + 1}{7,8/\delta_0 + 1}, \quad (1)$$

где δ_0 и δ — химические сдвиги в единицах м.д. общего сигнала водных и карбоксильных протонов (относительно сигнала воды, фиксируемого в условиях, когда в растворе нет карбоксильных или других групп с подвижными протонами) в начальный момент и по истечении времени t .

Из рис. 2 видно, что экспериментальные точки для растворов в ДМФА и DMAA хорошо ложатся на прямую, соответствующую уравнению (2)

$$\ln(A_0/A) = kt \quad (2)$$

для реакции первого порядка. Эти данные, полученные для малых степеней имидизации, не позволяют надежно судить о порядке реакции. Однако первый порядок реакции имидизации был установлен [3] по концентрационной зависимости скорости имидизации при повышенных температурах в растворе полiamидокислоты — продукта конденсации пиromеллитового диангидрида с *m*-фенилдиамином. К такому же заключению приводят измерения высокотемпературной имидизации ПАК-ПМ в пленках [4, 5].

В ИК-спектрах имидизацию фиксировали по появлению и росту полосы 1780 см^{-1} , относящейся к колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$ в имидном цикле [1]. Количественно степень имидизации (долю имидизованных звеньев i) оценивали по формуле

$$i = \frac{D_{1780} / D_{1020}}{(D_{1780} / D_{1020})_{300^\circ}}, \quad (3)$$

где D_{1780} — оптическая плотность полосы 1780 см^{-1} при комнатной температуре, а $(D_{1780})_{300^\circ}$ — оптическая плотность той же полосы при 300° , когда процесс имидизации близок к завершению D_{1020} и $(D_{1020})_{300^\circ}$ — оптические плотности полосы 1020 см^{-1} , принятой в качестве внутреннего стандарта,

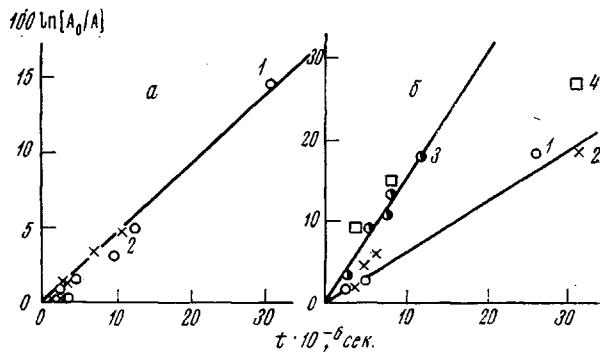


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации карбоксильных групп от времени хранения при 22° для ПАК-ПФГ (1, 2) и ПАК-ПМ (3, 4) по данным ПМР (а) и ИК-спектров (б):
а: 1 — в ДМФА, 2 — в ДМАА; б: 2, 3 — в ДМФА; 1, 4 — хранение пленок ПАК на воздухе

при 22 и 300° соответственно. Степень имидизации связана с отношением A_0/A выражением

$$\frac{A_0}{A} = \frac{1}{1 - i} \quad (4)$$

Метод ИК-спектров менее чувствителен к имидизации, чем метод ПМР. Слабое поглощение в области 1780 см^{-1} появляется лишь через 40 дней хранения образцов при комнатной температуре, когда накапливается около 2% имидных циклов.

На рис. 2, б представлены данные ИК-спектров по имидизации ПАК-ПМ и ПАК-ПФГ при комнатной температуре, свидетельствующие о приблизительном равенстве скоростей имидизации в растворах и пленках, хранившихся заданное время на воздухе. ИК-спектры подтверждают результаты, полученные для растворов ПАК-ПФГ методом ПМР. Расхождение между двумя спектроскопическими методами сопоставимо с экспериментальной погрешностью. В то же время оказалось, что ПАК-ПМ имидизуется со скоростью приблизительно вдвое более высокой, чем ПАК-ПФГ. При температуре, близкой к 0° , растворы и пленки из ПАК-ПМ и ПАК-ПФГ заметно не имидизуются в течение года.

Рис. 3 демонстрирует временную зависимость $\ln(A_0/A)$ для растворов ПАК-ПФГ при 80 , 100 и 120° . Имидизация резко ускоряется при повышении температуры, но линейный характер зависимости не искается вплоть до степеней имидизации, близких к 30%, когда полимер начинает высаживаться из раствора. Эти результаты также получены с помощью формулы (1), но они подтверждены измерениями интенсивностей сигналов ПМР группы $-\text{NH}-\text{CO}$ и ИК-спектрами (при 80°).

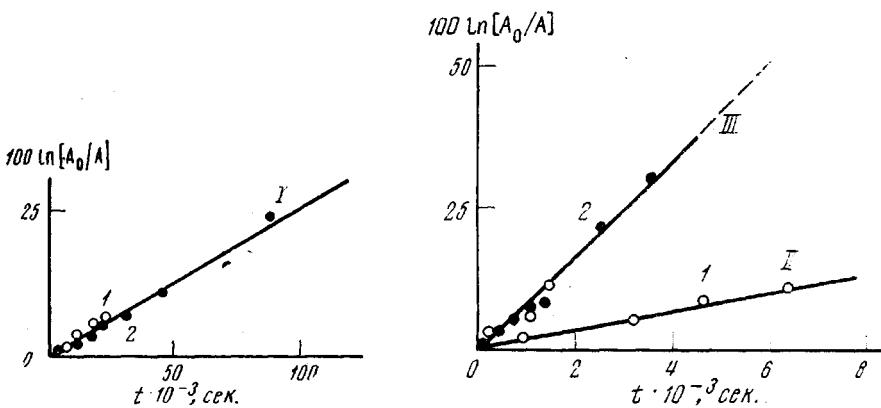


Рис. 3

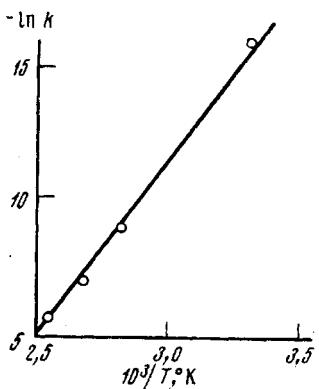


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации карбоксильных групп по данным ПМР для ПАК-ПФГ, растворенной в ДМФА (1) и ДМАА (2), от времени хранения при 80 (I); 100 (II) и 120° (III)

Рис. 4. Температурная зависимость логарифма удельной скорости имидизации ПАК-ПФГ

Рис. 4

Из наклонов прямых на рис. 2, 3 для разных температур ($22, 80, 100$ и 120°) определены удельные скорости k имидизации ($3,83 \cdot 10^{-9}, 2,50 \cdot 10^{-6}, 1,67 \cdot 10^{-5}$ и $8,16 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ соответственно). На рис. 4 логарифмы удельных скоростей сопоставлены с обратными температурами. Экспериментальные точки, включая точку при 22° , хорошо ложатся на прямую линию, наклон которой соответствует энергии активации процесса имидизации $23,2$ ккал/моль. Аналитическая зависимость удельной скорости (в обратных секундах) от температуры выражается соотношением

$$k = 4 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{23200}{RT}\right) \quad (5)$$

Для параметров активации, принятых в теории переходного состояния [8], получены следующие значения: для энталпии $22,6 \pm 1$ ккал/моль, для энтропии -21 ± 3 кал/град·моль.

Полученные результаты близки к данным [2] по имидизации ПАК-ПМ при 35° в растворе (за 4800 час. достигается степень имидизации $\sim 20\%$). Расчет по уравнениям (5) и (2) дает для степени имидизации ПАК-ПФГ в тех же условиях величину, равную 26% . Более того, энергия активации и предэкспонент выражения (5) оказываются очень близкими к соответствующим величинам, полученным методом ИК-спектроскопии для пленок ПАК-ПМ при высоких температурах (160 – 250°) и степенях имидизации до 30% [4]. Энергии активации термической имидизации ПАК-ПМ в пленках, найденные в других исследованиях по ИК-спектрам [5] и по механическим характеристикам [6], отличаются от 23 ккал/моль не более чем на 3 ккал/моль.

В заключение необходимо отметить, что как при высоких температурах, так и при комнатной методом ПМР удалось однозначно зафиксировать в растворе ПАК только один химический процесс — имидизацию. Никаких усложнений кинетических данных, связанных с протеканием побочных химических реакций, не наблюдалось.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Обоснование формулы (1) и оценка погрешности. В условиях быстрого обмена протонов между двумя состояниями А и В (в нашем случае между карбоксильными группами и молекулами воды соответственно) в спектре ПМР наблюдается один общий сигнал подвижных протонов. Его химический сдвиг τ определяется выражением (6), где τ_A и τ_B — химические сдвиги обменивающихся состояний

$$\tau = \alpha\tau_A + (1-\alpha)\tau_B, \quad (6)$$

а α — доля карбоксильных протонов, которую можно связать с концентрациями карбоксильных групп А и молекул воды В (имеющих по два протона) выражением (7)

$$\alpha = \frac{A}{A + 2B} \quad (7)$$

В герметических условиях суммарная концентрация карбоксильных групп и молекул воды не меняется со временем и равна сумме исходных концентраций $A_0 + B_0$

$$A + B = A_0 + B_0 = \text{const} \quad (8)$$

Если за начало отсчета химических сдвигов принять сигнал протонов воды, формула (6) упрощается

$$\delta = \alpha\delta_A, \quad (9)$$

где

$$\left. \begin{array}{l} \delta = \tau_B - \tau \\ \delta_A = \tau_B - \tau_A \end{array} \right\} \quad (10)$$

Комбинируя равенства (7), (8) и (9), получаем окончательное выражение для A_0/A

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\delta_A/\delta + 1}{\delta_A/\delta_0 + 1} \quad (11)$$

Численные значения δ_A и δ выбраны в результате специальных опытов, в которых были измерены τ_A и τ_B для растворов бензойной кислоты и растворов воды в абсолютно сухих ДМФА и ДМАА. При весовых концентрациях кислоты (10–15%) и воды (0,5–4,5%) значения τ_A и τ_B равны –1,3 и 6,5 м.д. соответственно, откуда следует, согласно формулам (10), что $\delta_A=7,8$ м.д., а $\delta=6,5$ — т. Мольная концентрация карбоксильных групп и воды в модельных растворах близки к соответствующим значениям в исследуемых растворах ПАК.

Абсолютная погрешность для A_0/A при малых степенях имидизации близка к соотношению $\Delta\delta/\delta_0$ (где $\Delta\delta=\Delta\tau$ — средний разброс измеренных значений δ) и не превышает в наших условиях 0,5 %. Однако, если исходный раствор недостаточно осушен, погрешность оказывается намного большей, поскольку в соответствии с формулами (9) и (7) вода, внесенная в систему с растворителем, понижает значение δ_0 . Анализ выражения (11) показывает, что другой источник ошибки — возможная неточность принятых значений τ_A и τ_B , зависящих от концентрации, вносит незначительный вклад в общую погрешность для отношения A_0/A . Необходимо отметить, что речь идет фактически о погрешности для изменения степени имидизации. Саму степень имидизации едва ли можно измерить предлагаемым способом с абсолютной погрешностью, меньшей 3–5 %, даже при тщательной осушке компонентов раствора.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
- L. W. Frost, I. I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
- W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
- Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
- J. Krenz, A. Endrey, F. Gay, C. Sroog, J. Polym. Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
- R. Deias, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2909, 1972.
- Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», 1968, т. 1.
- Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972.