

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541(64+24):542.94

## ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

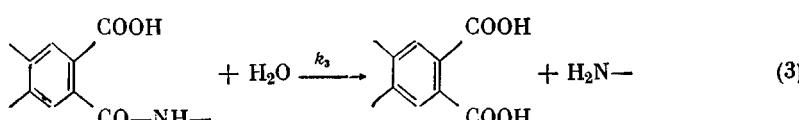
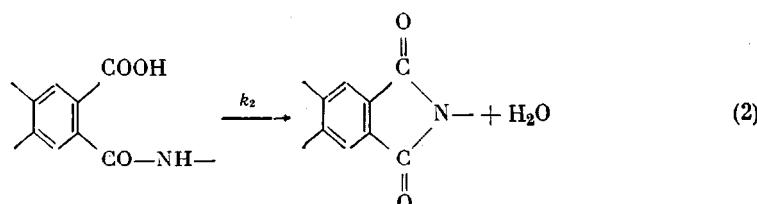
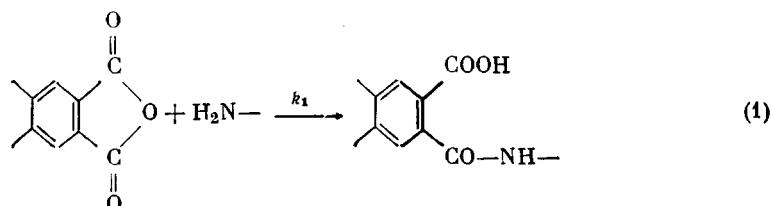
*B. I. Колегов*

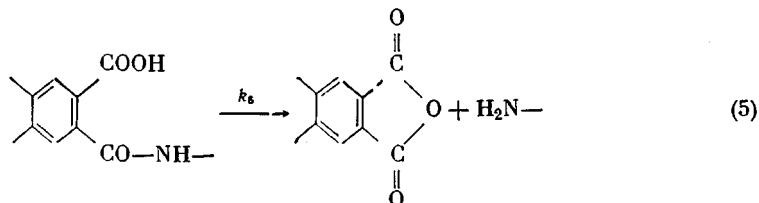
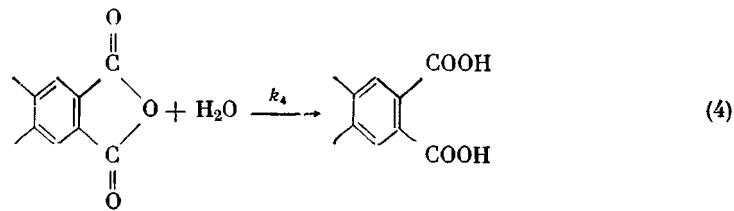
В соответствии с предполагаемым механизмом образования полiamидокислот решена система кинетических уравнений методом Рунгекутта. Вычислены зависимости  $M_w$ ,  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от времени. Показано, что даже небольшие количества воды значительно понижают  $M_w$  и  $M_n$  и повышают  $M_w/M_n$ , а небольшой избыток диангидрида над диамином позволяет повысить  $M_w$ ,  $M_n$  и понизить  $M_w/M_n$ .  $M_w$  проявляет большую чувствительность к побочным процессам, чем  $M_n$ . Если имеет место гидролиз амидных связей водой, находящейся в системе или выделяющейся при имидизации, или их разрыв, то кривые зависимостей  $M_w$ ,  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от времени проходят через максимум, причем кривая  $M_w/M_n$ , пройдя через максимум, стремится к двум при  $t \rightarrow \infty$ .

В работе [1] была предложена общая схема статистического и кинетического анализа приближения к равновесию при синтезе полiamидокислот (ПАК) «форполимеров полиимидов». Использованная в [1] теория ветвящихся процессов позволяет вычислить изменение во времени таких характеристик, как среднечисленная  $\bar{M}_n$ , средневесовая  $\bar{M}_w$  и  $z$ -средняя  $\bar{M}_z$  молекулярные массы и композиционная неоднородность (распределение амидокислотных и имидных звеньев).

В настоящей работе на основе кинетической схемы [1] рассчитаны временные зависимости  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  и индекса полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  при некоторых предположениях о кинетических константах.

Предполагается [2, 3], что схема образования ПАК из диамина и диангидрида складывается из следующих реакций:





Падение вязкости [2, 3] при хранении растворов ПАК указывает на деструкцию, которая протекает как вследствие гидролиза амидных связей водой (3), так и в результате разрыва амидных связей (5) с последующим

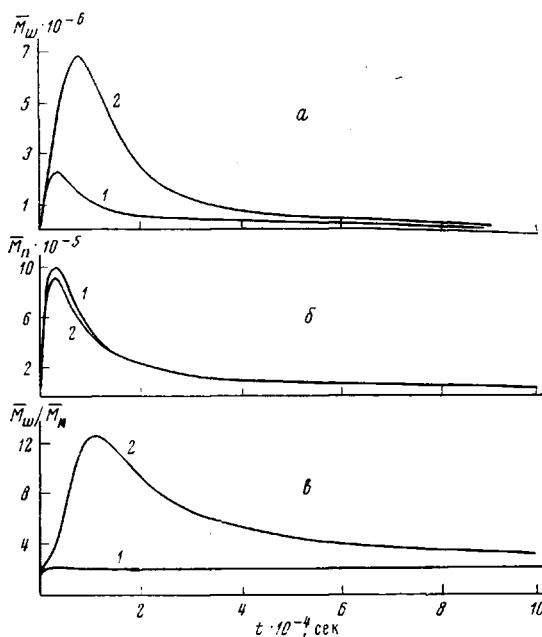


Рис. 1. Влияние константы гидролиза амидных связей на характеристики ММР в сухом растворителе.  
Здесь и на рис. 2–5:

*a* —  $M_w$ ; *б* —  $M_n$ ; *в* —  $M_w/M_n$ ;  $c_0 = 0$ ,  $c_1 = c_2 = 0,34$  моль/л;  $k_1 = 0,5$  л/моль·сек,  $k_2 = 3,8 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ,  $k_4 = k_5 = 0$ ;  $k_3 = 0,37 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $0,37 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек (2)

разрушением образующихся при этом ангидридных функциональных групп (4). В работах [4, 5] подтвержден равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами, причем в случае пиromеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира величина константы равновесия  $K > 10^5$  л/моль (верхний предел чувствительности метода).

**Результаты расчетов.** Вычисления проводили на ЭВМ «Минск-22». Из решения методом Рунге-Кутта [6] системы пяти кинетических уравнений (6) (формула работы [1]), соответствующих схеме химических реакций (1–5), определены концентрации функциональных групп и воды в

реакционной смеси, которые использованы для дальнейших вычислений  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  (формулы (33), (34) работы [1]). Для конкретности ограничимся реакцией пиromеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром при комнатной температуре, продуктом которой является ПАК-ПМ. Константа скорости спонтанной имидизации  $k_2$  полiamидокислоты ПАК-ПМ, измеренная методом ЯМР, равна  $3,8 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$ \*. Для реак-

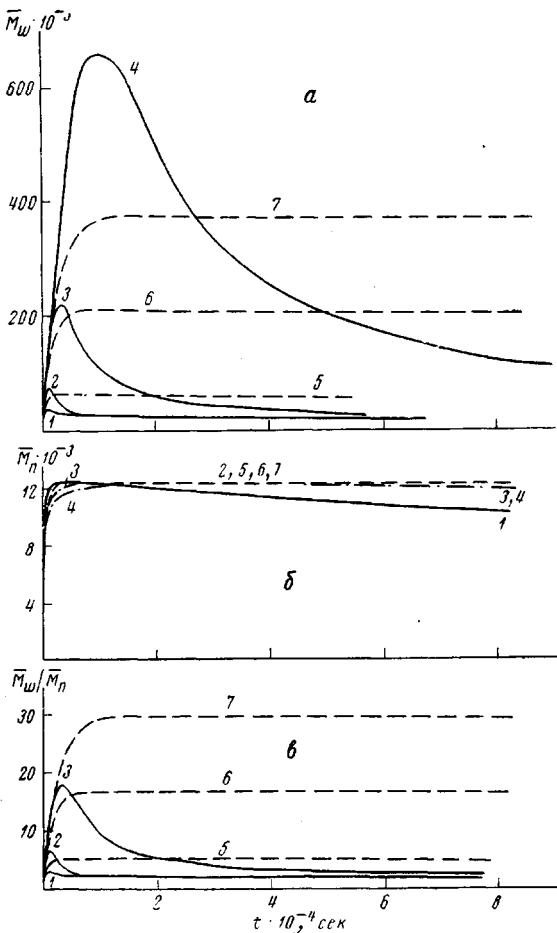


Рис. 2. Влияние различных констант скоростей на характеристики ММР

$$c_a = 0,011 \text{ моль/л}, c_1 = c_2 = 0,34 \text{ моль/л}; k_1 = 0,5 \text{ л/моль·сек}, k_2 = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}, k_5 = 0; k_3 = 0,37 \cdot 10^{-3} (1, 2), 0,37 \cdot 10^{-4} (3), 0,37 \cdot 10^{-5} (4), 0 (5-7) \text{ л/моль·сек}; k_4 = 0,1 (1), 0 (2-4), 0,5 (5), 0,01 (6) \text{ и } 0,005 \text{ л/моль·сек} (7)$$

ции пиromеллитового диангидрида с фенилендиамином константа скорости роста  $k_1 = 1,06 \text{ л/моль·сек}$  [7]. В данной работе  $k_1$  принята равной  $0,5 \text{ л/моль·сек}$ .

В литературе, к сожалению, отсутствуют достаточно строгие данные о константах  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ . Можно попытаться оценить порядки этих величин. Из измерений теплот реакций гидролиза диангидрида водой и взаимодействия диангидрида с большим избытком диамина предполагается, что  $k_3/k_4 \sim 5$  [8]. Величина  $K$  для реакции пиromеллитового ангидрида и диаминодифенилового эфира  $> 10^5 \text{ л/моль}$  [4], следовательно,  $k_5 = k_1/K \sim 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ . В работе [9], посвященной исследованию процесса термиче-

\* Автор выражает благодарность А. И. Кольцову за экспериментальную оценку значения  $k_2$ .

ской циклизации полиамидокислот, в качестве одного из возможных механизмов деструкции рассматривается гидролиз амидных связей. Константа гидролиза амидных связей дианилида пиromеллитовой кислоты  $k_3$ , полученная методом неводного титрования аминогрупп, при  $112^\circ$  имеет величину порядка  $10^{-4}$  л/моль·сек. В последующих расчетах величина  $k_3$  выбиралась в пределах  $0-10^{-3}$  л/моль·сек. Таким образом, на основе этих оценок мы выбирали и варьировали константы  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  вплоть до исключения той или другой реакции и следили за поведением молекулярно-весовых характеристик во времени  $t$ . При таком подходе [1] анализ изменений ММР во времени и сравнение с экспериментально измеренными характеристиками ММР позволяет оценить роль различных элементарных реакций в процессе образования ПАК. Кривые 1 и 2 на рис. 1 рассчитаны для двух величин константы гидролиза амидных связей при наличии реакций роста, спонтанной имидизации, гидролиза амидных связей в первоначально сухом растворителе.  $\bar{M}_w$  через несколько часов достигают величин  $2,5 \cdot 10^6$  и  $6,8 \cdot 10^6$ , но затем падают, так как при больших временах начинает доминировать реакция гидролиза амидных связей водой, выделяющейся при спонтанной имидизации. Через 1 сутки воды выделяется не более чем  $0,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствует, примерно, образованию одной имидной связи на 2000 амидных. Таким образом, с увеличением константы гидролиза амидных связей  $\bar{M}_w$  падают. Зависимости  $\bar{M}_n$  от времени также имеют максимумы (рис. 1, б), однако в противоположность  $\bar{M}_w$  среднечисленные молекулярные веса достигают больших значений в тех случаях, когда реакция гидролиза наиболее выражена. Такое аномальное поведение  $\bar{M}_n$  объясняется тем, что при вычислениях учитываются все молекулы реагентов, в том числе и молекулы воды. При больших константах гидролиза слабое выделение воды и быстрый ее расход приводят к некоторому расчетному повышению  $\bar{M}_n$ . Индекс полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , как видно из рис. 1, в, проходит через максимум, достигая величин  $>2$ , однако затем уменьшается, стремясь к величине 2, характерной для распределения Флори при больших степенях завершенности реакции [10].

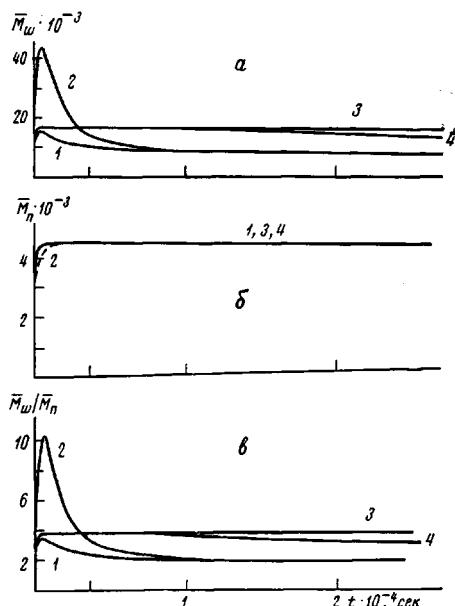


Рис. 3. Влияние различных констант скоростей на характеристики ММР  
 $\sigma=0,03$ ,  $c_1=c_2=0,34$  моль/л,  $k_1=0,5$  л/моль·сек,  
 $k_2=3,8 \cdot 10^{-9}$  сек $^{-1}$ ;  $k_3=0,37 \cdot 10^{-3}$  (1, 2), 0 л/моль·сек (3, 4);  $k_4=0,1$  (1, 3), 0 л/моль·сек (2, 4);  
 $k_5=0$  (1-3) и  $10^{-6}$  сек $^{-1}$  (4)

мени значительно уменьшают как  $\bar{M}_w$ , так и  $\bar{M}_n$  (рис. 2), причем наибольшее влияние воды наблюдается в том случае, если одновременно учитывать реакции гидролиза амидных связей и инактивации концевых ангидридных групп (рис. 2, кривая 1). Как и следовало ожидать, при отсутствии реакций деструкции  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  выходят на плато (рис. 2, кривые 5-7). Интересно отметить, что  $\bar{M}_n$  при добавках воды в систему меняются заметно лишь в начальный период времени, когда идет рост цепей. В дальнейшем наблюдается незначительный спад за счет гидролиза амидных связей. Индекс полидисперсности проходит через довольно высокий максимум (рис. 2, в), но затем падает, стремясь к двум.

Небольшие добавки воды (0,02%) в начальный момент време-

ни значительно уменьшают как  $\bar{M}_w$ , так и  $\bar{M}_n$  (рис. 2), причем наибольшее влияние воды наблюдается в том случае, если одновременно учитывать реакции гидролиза амидных связей и инактивации концевых ангидридных групп (рис. 2, кривая 1). Как и следовало ожидать, при отсутствии реакций деструкции  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  выходят на плато (рис. 2, кривые 5-7). Интересно отметить, что  $\bar{M}_n$  при добавках воды в систему меняются заметно лишь в начальный период времени, когда идет рост цепей. В дальнейшем наблюдается незначительный спад за счет гидролиза амидных связей. Индекс полидисперсности проходит через довольно высокий максимум (рис. 2, в), но затем падает, стремясь к двум.

Увеличение количества воды в системе до 0,05% приводит к дальнейшему снижению  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и росту  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (рис. 3). Зависимости средних молекулярных весов от времени (рис. 3, кривые 3), полученные при учете реакций роста, имидизации и инактивации ангидридных групп, имеют, за исключением начального возрастающего участка, плоский характер. Дополнительный учет реакции гидролиза амидных связей (рис. 3, кривая 1)

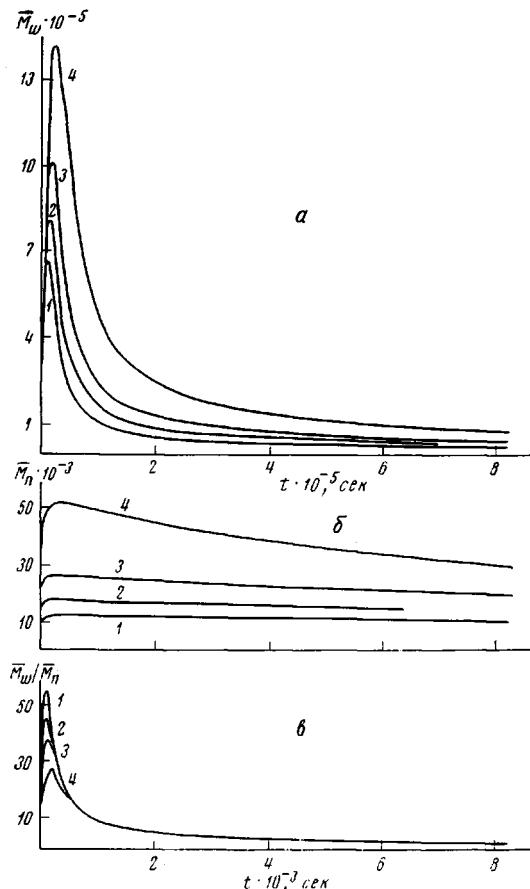


Рис. 4. Влияние начальной концентрации воды на характеристики ММР

$$c_1 = c_2 = 0,34 \text{ моль/л}, \quad k_1 = 0,5 \text{ л/моль·сек}, \quad k_2 = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}, \quad k_3 = \\ = 0,37 \cdot 10^{-6} \text{ л/моль·сек}, \quad k_4 = k_5 = 0; \quad c_1 = 0,011 \text{ (1)}, 0,0075 \text{ (2)}, 0,005 \text{ (3)} \\ \text{и } 0,0025 \text{ моль/л (4)}$$

или реакции разрыва амидных связей (рис. 3, кривая 4) выявляет ее существенное влияние на характер зависимостей  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от времени, которые становятся экстремальными, однако наибольшие достижимые средние веса уменьшаются незначительно. Эти данные указывают на то, что реакция инактивации (гидролиза) ангидридных групп при достаточно большом начальном содержании воды в значительной степени определяет величины средних молекулярных масс. Как показывают результаты расчета,  $\bar{M}_w$  проявляет большую чувствительность к побочным процессам, чем  $\bar{M}_n$ , что указывает на недостаточность использования только  $\bar{M}_n$  в качестве кинетической характеристики исследуемых реакций.

Зависимости, изображенные на рис. 4, иллюстрируют влияние начального содержания воды на  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Результаты расчета качественно согласуются с экспериментальными данными работы Валлаха [11], а именно, наличие воды в реакционной системе понижает средние молекулярные массы и увеличивает полидисперсность.

В этой работе влияние абсолютной концентрации мономеров на ММР ПАК специально не рассматривалось. Однако результаты вычислений, приведенные на рис. 4, все же позволяют сделать некоторые выводы. Действительно, если увеличение концентрации воды при постоянной концентрации мономеров сопровождается падением величин  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  и повышением

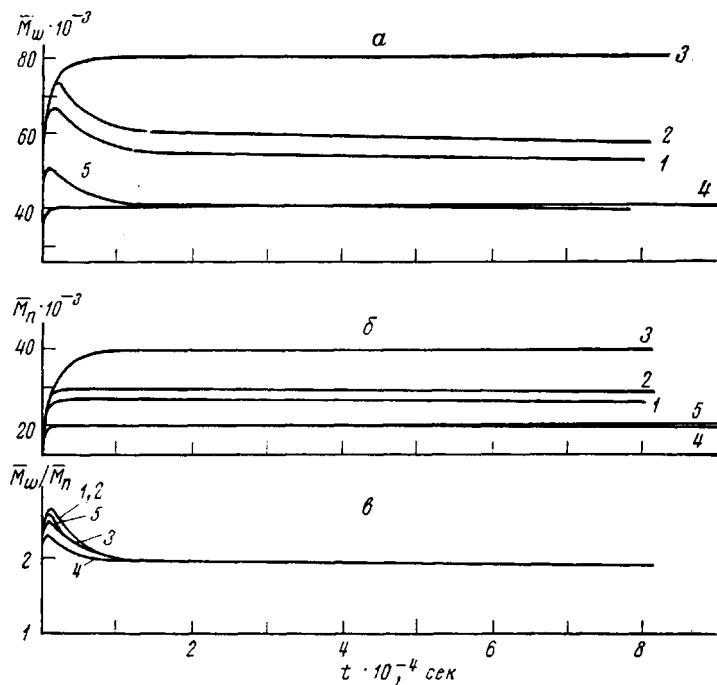


Рис. 5

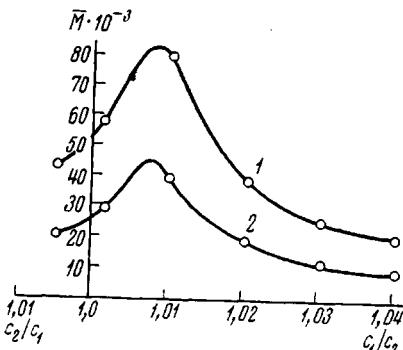


Рис. 6

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , то, очевидно, такой же результат получится при сохранении постоянной концентрации воды, но уменьшении концентрации мономеров.

Что же касается относительных концентраций мономеров, то, как видно из рис. 5 и 6, при небольших избытках диангидрида  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  растут (рис. 5, а, б, кривые 1—3; рис. 6); дальнейшее увеличение избытка диангидрида (рис. 5, а, б, кривая 4; рис. 6) или избыток диамина (рис. 5, а, б, кривая 5; рис. 6) уменьшают  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ , что согласуется с экспериментальными данными, основанными на измерениях  $[\eta]$  [2, 8]. Нарушение эквимольности приводит к снижению индекса полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  ПАК (рис. 5, в). Хотя зависимости средних масс от времени получены при наличии реакции деструкции — гидролиза амидных связей, избыток диангидри-

Рис. 5. Влияние соотношения мономеров на характеристики ММР

$c_0 = 0,005 \text{ моль/л}$ ,  $k_1 = 0,5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ;  
 $k_2 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ,  $k_3 = 0,37 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_4 = 0,1 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ,  $k_5 = 0$ ;  $c_1 = c_2 = 0,34$  (1);  $c_1/c_2 = 1,0025$  (2),  $1,01$  (3),  $1,02$  (4),  $c_2/c_1 = 1,005$  (5),  $c_2 = 0,34$  (2, 3, 4) и  $c_1 = 0,34 \text{ моль/л}$  (5)

Рис. 6. Влияние соотношения мономеров на характеристики ММР через 10 час. после начала реакции. Точки — расчетные значения: 1 —  $\bar{M}_w$ ; 2 —  $\bar{M}_n$

да может привести к исчезновению максимума в зависимости  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  от времени (рис. 5, а, б, кривые 3, 4), поскольку вода, как присутствующая с начала реакции, так и выделяющаяся при имидизации, быстро связывается по реакциям (3) и (4), и деструкция не успевает проявиться в заметной мере.

Как отмечалось в [1] и во вводной части данной работы, дальнейшее использование полученных общих решений должно производиться следующим образом. Часть кинетических констант можно определить или оценить подобно тому, как это было сделано выше, посредством анализа изменений в реакционной смеси методом ЯМР или ИК-спектроскопии. Далее, сопоставляя экспериментальные кривые для  $\bar{M}_n$  или  $\bar{M}_w$  с теоретическими или пользуясь иными данными, характеризующими валовую кинетику (например, изменение характеристической вязкости), можно получить дополнительные числа для других констант.

Итоги подобного анализа оказываются весьма интересными. Из пяти реакций, как и следовало ожидать, наиболее быстрой является реакция роста цепи (см. [1]). Далее следует реакция гидролиза, которая, однако, может вызываться как уже имевшейся в системе водой, так и выделившейся при имидизации. Наиболее заметно реакция гидролиза, а также реакция разрыва амидных связей проявляются в экстремальном поведении временных зависимостей средних молекулярных масс. Но система обычно проходит через максимум  $[\eta]$  (наиболее близкая к  $\bar{M}_w$  характеристика) настолько быстро, что вискозиметрически его зарегистрировать не удается. В то же время знание положения максимума или определяемых им кинетических констант весьма важно при анализе процесса в целом и тем более для управления им. Все же можно отметить, что при выбранных величинах и отношении констант  $k_3$  и  $k_5$  реакция разрыва амидных связей как реакция деструкции оказалась менее значительной. Существенное влияние на свойства ПАК может оказывать реакция инактивации ангидридных групп, если не очень тщательно высушивать растворитель.

Полученные результаты выявляют существенное влияние всех побочных реакций, которое может быть недооценено при грубом валовом анализе. Роль их может быть выявлена при анализе и сопоставлении экспериментально измеренных и расчетных характеристик ММР. Таким образом изучение кинетики образования ПАК требует использования прецизионных и быстрых методов определения ММР, как, например, скоростная седиментация или комбинация светорассеяния и осмометрии. Экспрессным методом определения ММР является также гель-проникающая хроматография, позволяющая обнаруживать довольно быстрые изменения в состоянии полимеров, что особенно важно для ПАК.

Автор выражает искреннюю благодарность С. Я. Френкелю, Б. Г. Беленькому и В. В. Кудрявцеву за обсуждение работы.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Колегов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1680, 1975.
2. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
3. E. L. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2825, 1971.
4. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
5. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425 1971.
6. И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, т. II, Физматгиз, 1962.
7. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
8. K. Dine-Hart, W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
9. Л. С. Бублик, В. Д. Мусеев, А. Г. Чернова, В. Ф. Пиляева, Л. П. Некрасова, Пласт. массы, 1974, № 3, 10.
10. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
11. M. L. Wallach, Polymer Preprints, 6, 53, 1965.