

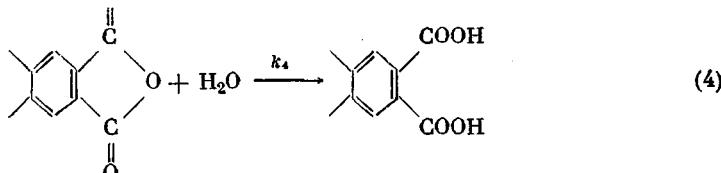
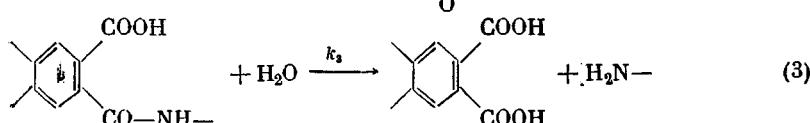
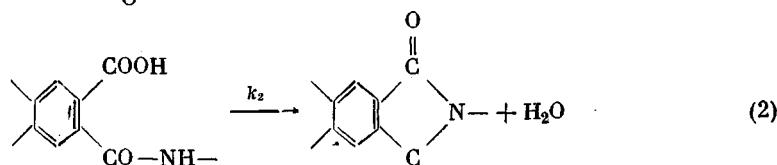
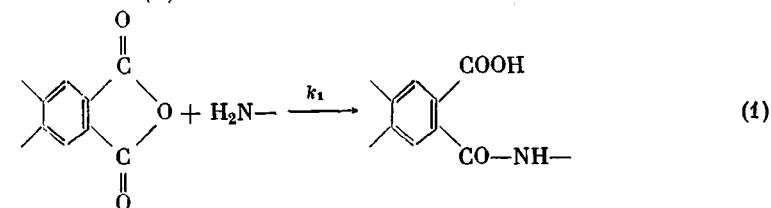
УДК 541.64:542.954

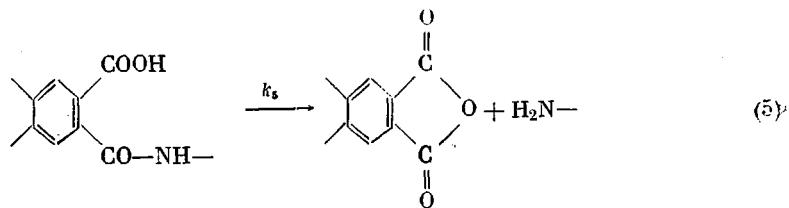
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ**

Колегов В. И., Беленъкий Б. Г., Френкель С. Я.

На примере полиамидокислоты на основе пиromеллитового диангидрида и диаминоdifенилового эфира рассчитано влияние побочных реакций и условий синтеза на молекулярно-массовые характеристики. Полученные теоретические зависимости средних молекулярных масс от концентрации и соотношения мономеров удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Теоретически и экспериментально изучено изменение молекулярно-массовых характеристик при хранении растворов полиамидокислот при комнатной температуре. Из сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей получены оценочные значения ранее не известных констант скоростей.

Полиамидокислоты (ПАК) получают взаимодействием диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов в ДМФ и ДМАА [1]. Однако основная реакция образования ПАК сопровождается рядом побочных реакций [2]. Предполагается [3, 4], что механизм образования ПАК включает реакции роста (1), спонтанной имидизации (2), гидролиза амидных связей (3) и концевых ангидридных групп (4), а также разрыва амидных связей (5)





В соответствии с механизмом (1)–(5) в работе [5] составлена система пяти дифференциальных кинетических уравнений, описывающих изменение в процессе реакции числа ангидридных и аминных функциональных групп, амидных связей и воды и получены выражения для среднечисленной M_n и средневесовой M_w молекулярных масс. В отличие от работы [6] в настоящей работе при расчетах M_n использовали исправленное выражение, учитывающее только молекулы полимера и мономеров и не приводящее к завышенным значениям M_n .

$$M_n = 2[c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3] / (c_1 y_1 + c_2 y_2 + y_4) \quad (6)$$

Здесь M_1 , M_2 , M_3 – молекулярные массы диангидрида, диамина и воды; c_1 , c_2 – начальные концентрации диангидрида и диамина; y_1 , y_2 – количества свободных функциональных групп, приходящихся в среднем на диангидрид и диамин; y_4 – концентрация воды, прореагировавшей по реакциям (3), (4); c_3 – суммарная концентрация свободной и прореагировавшей воды.

В настоящей работе теоретически рассмотрено влияние побочных реакций и условий синтеза на процесс образования ПАК и проведено сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей, что позволяет оценить ранее не известные константы побочных реакций.

Вычисления проводили на ЭВМ БЭСМ-6. Из решения методом Рунге – Кутта [7] системы пяти дифференциальных кинетических уравнений [5], соответствующих схеме химических реакций (1)–(5), определяли концентрации функциональных групп и воды в различные моменты времени в реакционной смеси, и эти концентрации использовали для дальнейших вычислений M_n по уравнению (6) и M_w (по формуле (34) из работы [5]). В качестве конкретной ПАК рассматривали ПАК-ПМ, являющуюся продуктом реакции пиromеллитового диангидрида ($M_1=218$) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром ($M_2=200$) в ДМФ при комнатной температуре. Из литературных данных известно, что константа скорости роста $k_1=6,0 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ [8]. В работе [9] из сравнения свойств пленок ПАК предполагается, что константа скорости спонтанной имидизации для ПАК-ПМ в ДМФ имеет величину $k_2=\sim 8 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$. В литературе отсутствуют достаточно строгие данные о величинах констант k_3 , k_4 , k_5 . Однако можно оценить порядки некоторых из них. Величина константы равновесия для реакции пиromеллитового ангидрида и диаминодифенилового эфира $K>10^5 \text{ л/моль}$ [10], следовательно, $k_5+k_3s_b=k_1/K<10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Здесь s_b – начальная концентрация воды в ДМФ. При расчетах константы k_3 и k_5 выбирались в пределах $(10^{-8}-10^{-6})$ (размерности: $\text{л/моль}\cdot\text{сек}$ или сек^{-1}), а константа k_4 – в пределах $(10^{-2}-10^{-1}) \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Выбирая и варьируя таким образом константы k_3 , k_4 , k_5 вплоть до исключения той или иной реакции, мы следили за поведением расчетных молекулярно-массовых характеристик.

Вначале проведены расчеты (рис. 1), которые позволили установить относительную роль различных побочных реакций в процессе образования ПАК, что необходимо при оценке неизвестных констант побочных реакций. Затем проведено сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей. При этом использованы некоторые экспериментальные зависимости (рис. 2, 3), опубликованные ранее [11]. Определение ММР при изучении старения растворов ПАК-ПМ в процессе их хранения (рис. 4, 5) проводили с помощью ГПХ [12].

На рис. 1 приведены зависимости M_w и M_n от времени при учете реакций роста, спонтанной имидизации, гидролиза амидных связей (кривая 1) и разрыва амидных связей (кривая 2) в растворителе, первоначально содержащем 0,055 моль/л воды (0,1 вес. %). В течение 2–3 час. M_w и M_n возрастают и достигают значительных величин – $3,3 \cdot 10^6$ и $1,7 \cdot 10^6$ (кривая 1) и $1,85 \cdot 10^6$ и $0,95 \cdot 10^6$ (кривая 2). В дальнейшем M_w и M_n (кривая 1) убывают, так как при больших значениях времени t начинает

доминировать более медленная реакция гидролиза амидных связей. При наличии реакций роста и обратной ей реакции — разрыва амидных связей — устанавливается равновесие (кривая 2). При учете реакции гидролиза концевых ангидридных групп рост M_w и M_n происходит в течение 10–20 мин. (в лабораторных условиях синтез ПАК-ПМ проводят не более 1 часа [11]) и максимальные значения M_w и M_n сильно поникаются — до величин $8,3 \cdot 10^4$ и $4,3 \cdot 10^4$ (кривая 3). Этот анализ дает основания полагать, что рассматриваемая реакция гидролиза концевых ангидридных

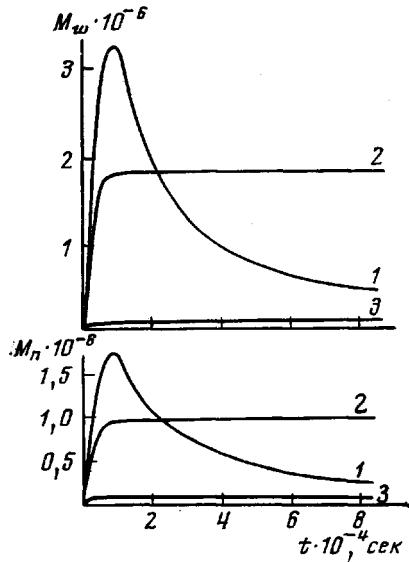


Рис. 1

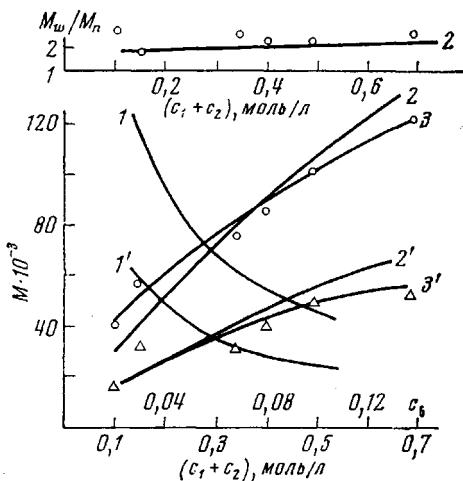


Рис. 2

Рис. 1. Влияние реакций гидролиза (1) и разрыва (2) амидных связей и гидролиза концевых ангидридных групп (3) на зависимости M_w и M_n от времени:

$c_B = 0,055$ моль/л; $c_1 = c_2 = 0,17$ моль/л; 1 — $k_3 = 2 \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек, $k_4 = k_5 = 0$; 2 — $k_3 = k_4 = 0$, $k_5 = 10^{-7}$ сек $^{-1}$; 3 — $k_3 = k_5 = 0$, $k_4 = 0,035$ л/моль·сек

Рис. 2. Рассчитанные (1, 1', 2, 2') и экспериментальные (3, 3') зависимости M_w (1–3) и M_n (1'–3') от концентрации мономеров (2, 2', 3, 3') и примеси воды (1, 1') в растворителе (точки — экспериментальные данные, относящиеся к кривым 3, 3'); $k_4 = 0,035$ л/моль·сек, $c_1/c_2 = 1$:
1 — $k_3 = 0$, $k_5 = 10^{-7}$ сек $^{-1}$, $c_1 = 0,17$ моль/л; 2 — $k_3 = 10^{-7}$ л/моль·сек, $k_5 = 5 \cdot 10^{-10}$ сек $^{-1}$, $c_B = -0,055$ моль/л

групп является определяющей в отношении достижения наибольших значений M_w и M_n , тогда как гидролиз и разрыв амидных связей обусловливают лишь падение во времени M_w и M_n после достижения ими максимальных значений. Из расчетов также следует, что примесь воды в растворителе, первоначально составляющая 0,055 моль/л, со временем немного уменьшается за счет реакций гидролиза амидных связей и ангидридных групп до величины 0,052 моль/л, затем в результате спонтанной имидизации незначительно возрастает, не превышая первоначального значения. Таким образом, в течение 10 суток концентрация воды в растворителе (в условиях герметичности) почти не меняется. За этот промежуток времени часть амидных связей (менее 1%) превращается в имидные. Индекс полидисперсности M_w/M_n в первоначальный период роста M_w и M_n возрастает до величины, лежащей в интервале 1,9–2,0, что находится в соответствии с экспериментальными результатами. Впоследствии в течение 10 суток M_w/M_n понижается на величину порядка 0,02, что лежит за пределами точности любых современных экспериментальных оценок.

Теоретические и экспериментальная зависимости рис. 2 иллюстрируют влияние содержания воды и концентрации мономеров на M_w и M_n . Бла-

годаря реакции гидролиза концевых ангидридных групп добавки воды понижают M_w и M_n (кривая 1). Увеличение концентрации мономеров в интервале 0,1–0,7 моль/л (2–14 вес.%) приводит к возрастанию теоретически рассчитанных (кривая 2) и экспериментальных (кривая 3) значений M_w и M_n . Теоретическая зависимость рассчитана для момента времени, равного 12 час. от начала синтеза. Поэтому реакции деструкции —

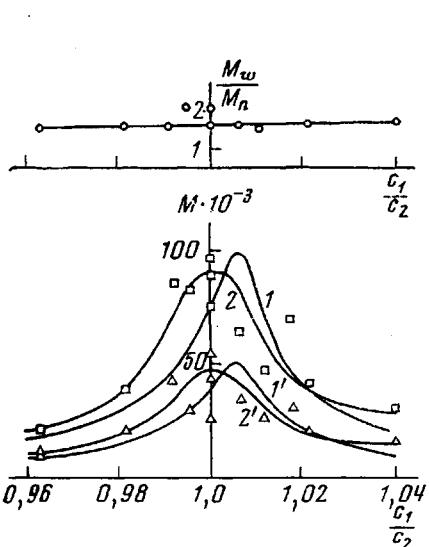


Рис. 3

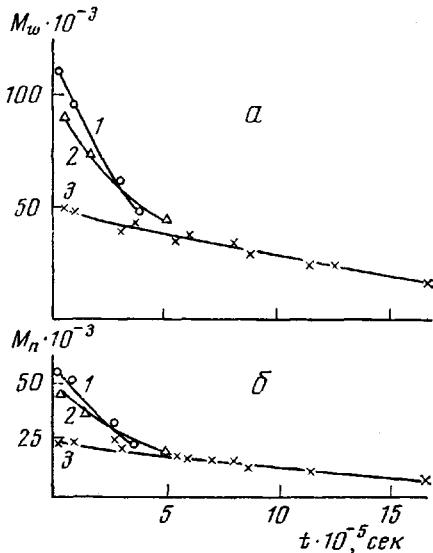


Рис. 4

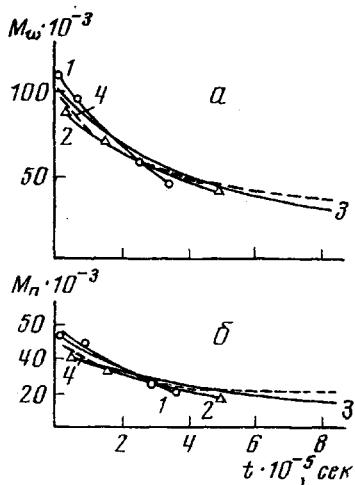


Рис. 5

гидролиз и разрыв амидных связей,— как это следует из расчетов, сказываются еще незначительно на величинах M_w и M_n . Концентрационная зависимость (кривая 2) в основном определяется реакцией гидролиза концевых ангидридных групп, которая зависит от содержания воды в растворителе и константы k_4 . Из данных газовой хроматографии следует, что в очищенном ДМФ содержится 0,1–0,2% воды или $c_w \sim 0,055$ –0,11 моль/л. Для $c_w = 0,055$ моль/л получено удовлетворительное соответствие эксперимента с теорией при $k_4 = 0,035$ л/моль·сек, как это изображено на рис. 2 (кривые 2, 3). По-видимому, истинное значение константы k_4 следует ис-
кать в интервале 0,015–0,040 л/моль·сек.

При наличии примеси воды в растворителе рассчитанные зависимости M_w и M_n от соотношения мономеров имеют максимум, смещенный в сторону небольшого избытка диангидрида (рис. 3, кривая 1). Это обусловлено убылью ангидридных функциональных групп по реакции (4). Дальнейшее увеличение содержания воды в ДМФ должно приводить к уменьшению и смещению максимума в сторону большего избытка диангидрида. В полностью высушеннем растворителе ($c_w=0$, но это невозможно на практике) зависимости M_w и M_n от соотношения мономеров имели бы максимум при эквимольном соотношении ($c_1/c_2=1$). Рассчитанная же и экспериментальная зависимости рис. 3 несколько отличаются друг от друга. Однако положение максимума экспериментальной кривой в известной мере произвольно в связи с большим разбросом экспериментальных точек вблизи эквимольного соотношения мономеров. В литературе имеются данные [2, 3], указывающие на некоторое смещение максимума в сторону избытка диангидрида. По-видимому, эту зависимость необходимо исследовать более тщательно при строгом контроле содержания воды в ДМФ. Обнаружение действительного и бесспорного расхождения между теоретической и экспериментальной кривыми потребовало бы дополнение механизма (1)–(5) какими-либо другими реакциями. Этот вопрос пока еще нельзя считать исчерпанным.

Зависимость M_w/M_n от c_1/c_2 , рассчитанная теоретически, и экспериментальные точки, как видно из рис. 3, хорошо согласуются друг с другом.

На рис. 4 представлено изменение M_w и M_n при хранении трех образцов 7%-ных растворов ПАК-ПМ в ДМФ при комнатной температуре в течение 20 суток. Подбирая константы k_3 и k_5 таким образом, чтобы теоретически рассчитанные зависимости M_w и M_n от времени наилучшим образом совпадали с экспериментально полученными (например, рис. 5), можно найти константы гидролиза k_3 или разрыва k_5 амидных связей. Однако нам неизвестно, по какому механизму идет деструкция ПАК-ПМ. Предполагая, что деструкция ПАК-ПМ обусловлена реакцией гидролиза амидных связей [4], а разрывов амидных связей нет, k_3 следует искать в пределах $(0,5\text{--}2) \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек. Если в реакционной системе деструкция полимера происходит в результате разрыва амидных связей ($k_3=0$) [3, 13], то k_5 , скорее всего, находится в интервале $(0,5\text{--}1,0) \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$.

В заключение следует отметить, что теоретическая модель, построенная на основе механизма (1)–(5), достаточно хорошо описывает реальные изменения во времени молекулярно-массовых характеристик ПАК-ПМ.

Авторы выражают благодарность В. В. Кудрявцеву и В. П. Слизковой за полезное обсуждение результатов работы, а Т. С. Савицкой – за определение содержания воды в ДМФ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
7 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A16, 1199, 1974.
2. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
3. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
4. E. L. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2825, 1971.
5. В. И. Колегов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1680, 1976.
6. В. И. Колегов, Высокомолек. соед., A18, 1689, 1976.
7. И. С. Верезин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, т. 2, Физматгиз, 1962.
8. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
9. А. Н. Кольцов, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A16, 2506, 1974.
10. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
11. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Слизкова, М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. прикл. химии, 49, 387, 1976.
12. Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, П. П. Нефедов, М. Л. Александров, В. Б. Мелас, Высокомолек. соед., A19, 907, 1977.
13. П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, Е. В. Камзолкина, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Т. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2723.