

УДК 541.64 : 542.954

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ
ПРИ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

***Коржавин Л. Н., Шибаев Л. А., Бронников С. В.,
Антонова Т. А., Сазанов Ю. Н., Френкель С. Я.***

В результате сопоставления изменения механических свойств образцов волокон полiamидокислоты на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминофенилового эфира при нагревании (прочность, удлинение при разрыве, изменение линейных макроразмеров) и средненченной молекулярной массы, которую оценивали по данным ИК-спектроскопии и скорости термоокислительной деструкции, проанализированы закономерности синтеза и деструкции макромолекул полимера при твердофазной термодегидратации.

В настоящее время наиболее распространенным способом получения полияриленимидов является постадийный процесс [1, 2], включающий синтез форполимера — полiamидокислоты (ПАК) и реакцию внутримолекулярной полициклизации его.

Основа синтеза ПАК — реакция ацилирования полифункциональных аминов, которая протекает по механизму нуклеофильного замещения с атакой неподеленной пары электронов атомов азота по карбонильному атому углерода. В силу специфики механизма реакции ацилирования на первой стадии получают ПАК, у которой возможны по крайней мере три стереоизомерных структуры: *мета-мета*, *пара-пара* и *пара-мета* [3, 4]. В частности, для ПАК на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминофенилового эфира (ПАК-ПМ), которая является объектом исследования настоящей работы, характерно следующее соотношение стереоизоморфных форм [4]: фрагментов с *мета*-изомерией амидных групп в 4,5 раза больше, чем с *пара*-изомерией. Это означает, что как в растворе, так и в твердой фазе ПАК-ПМ представляет собой статистический гибкоцепной сополимер, разновненность которого определяется соотношением *мета-пара*-конформеров.

Вторая стадия процесса — реакция внутримолекулярной полициклизации форполимера — как правило, проводится в уже готовом изделии и независимо от способа замыкания пятичленного имидного цикла (химического или термического) ее следует относить к химическим реакциям макромолекул, осуществляемых в твердой фазе. Спецификой твердофазной циклодегидратации ПАК, как впрочем и других циклоцепных полимеров [5, 6], является то, что ход химической реакции в значительной мере предопределен жестко фиксированным взаимным расположением макромолекул. Следует отметить, что на сегодня нет твердо устоявшегося мнения о кинетике и механизме твердофазной циклодегидратации ПАК. До сих пор остаются дискуссионными вопросы о причинах «запределивания» реакции циклодегидратации ПАК, о механизме и глубине протекания реакций, приводящих к уменьшению молекулярной массы ПАК на ранних стадиях циклодегидратации, о взаимосвязи деструктивных процессов с механическими и другими физическими свойствами полияриленимидов, о молекулярном механизме циклодегидратации ПАК.

Ввиду того, что глубина проведения реакции циклодегидратации во многом определяет физические и в первую очередь механические свойства полиариленимидов, представлялось целесообразным исследовать, в какой мере эти свойства взаимосвязаны с основными (циклодегидратация и синтез) и обратными (распад макромолекул ПАК) химическими реакциями по мере конверсии ПАК в полиариленимид (ПИ) при проведении твердофазной термической циклодегидратации.

Прямой метод, позволяющий исследовать химические превращения по мере конверсии ПАК в ПИ – ИК-спектроскопия [1, 7, 8]. Для исследования циклодегидратации ПАК были выбраны следующие полосы поглощения: 1660 cm^{-1} (карбонильная группа в амидокислотной группировке) [9, 10], 1780 cm^{-1} (карбонильная группа в имидном цикле) [8–11], 1860 cm^{-1} (карбонильная группа в ангидридной концевой группе) [7, 12, 13] и полоса 1020 cm^{-1} (бензольное кольцо), которая обычно используется в качестве внутреннего стандарта [9, 10]. Выбор полос обусловлен их достаточной интенсивностью и надежностью отнесения.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре *DS-403*. Спектральную ширину щели и скорость записи выбирали таким образом, чтобы избежать искажения формы выбранных полос. Образец ПАК – ПМ в виде пленки толщиной $15\text{ }\mu\text{m}$ помещали в специальную кювету для высокотемпературных испытаний фирмы «JASCO», устанавливаемую в кюветное отделение спектрофотометра. Конструкция кюветы предусматривала продувку образца инертным газом для исключения возможности термоокисления его в процессе нагревания. В ходе эксперимента температуру ступенчато (через $20\text{--}25^\circ$) поднимали от 25 до 380° , причем на каждой ступени проводили выдержку образца в течение $15\text{--}20\text{ мин}$, во время которой происходила запись выбранных полос поглощения на спектрофотометре. Колебания температуры при этом составляли $\pm 0,5^\circ$.

Исследование термостабильности волокон, прогретых при заданных температурах, проводили на дериватографе ОД-102 фирмы «МОМ» (Венгрия) в динамическом режиме со скоростью нагревания образца $4,5\text{ град/мин}$ в токе воздуха (50 мл/мин).

Скорость термоокисления волокон оценивали по следующей методике. Образец волокна в количестве $0,0200\text{ g}$ помещали в ампулу, имеющую пробиваемую перегородку. Объем ампулы 22 ml . Ампулу откачивали до 10^{-2} torr , заполняли кислородом так, что его давление при 20° составляло $0,25\text{ atm}$, запаивали и помещали в трубчатую печь. В течение 3 мин ампулу нагревали до 390° и оставляли при этой температуре в печи 60 мин . Затем ампулу охлаждали, пробивали перегородку, извлекали газообразные продукты окисления ($\text{CO}+\text{CO}_2$), измеряли их объем и анализировали на газовом хроматографе «Цвет». Для каждого образца волокна рассчитывали скорость термоокисления, имеющую размерность $\text{моль газа}/\text{моль вещества}\cdot\text{час}$.

Молекулярную массу полимера при твердофазной циклодегидратации оценивали по результатам скорости термоокисления образцов волокон, которая связана прежде всего с количеством концевых аминных и ангидридных групп. Значение скорости термоокисления менялось в процессе как деполиконденсации, так и реинтеза полимерных молекул по мере увеличения температуры обработки волокна.

Механические свойства волокон определяли на установке УМИВ-3 при зажимной длине образца 25 mm и скорости растяжения 20 mm/мин .

На рис. 1 приведены значения прочности σ , удлинения при разрыве ϵ и изменения линейных макроразмеров образца $\Delta L/L$ в зависимости от температуры циклодегидратации исходных ПАК-волокон. Наблюдался практически симметричный ход зависимостей прочности и удлинения при разрыве от температуры термообработки вплоть до 300° . Видно также, что имеется достаточно узкая температурная область, в которой происходит заметное ухудшение механических свойств волокон с последующим улучшением их при повышении температуры циклодегидратации. Такое изменение механических свойств связано, естественно, с протеканием основных и обратных химических реакций по мере конверсии ПАК в ПИ. Обычно в литературе [9, 10] степень конверсии ПАК в ПИ оценивают по отношению оптической плотности характеристической полосы, обусловленной колебаниями карбонильных групп в имидном цикле, либо характеристической полосы, ответственной за исчертание амидокислотных групп, к оптической плотности полосы 1020 cm^{-1} , выбранной в качестве внутреннего стандарта.

Как показали наши измерения (рис. 2), при возрастании температуры от 25 до 380° оптическая плотность полосы 1020 cm^{-1} изменяется в

~1,5 раза. Это обстоятельство заставило нас отказатьаться от традиционных методов, а оценку степени конверсии ПАК в ПИ и глубины деструктивных процессов проводить путем непосредственного измерения интенсивности характеристических полос 1780, 1660 и 1860 cm^{-1} . На рис. 2 и 3 представлены данные об изменении оптической плотности полос 1660, 1780, 1860 и 1020 cm^{-1} от температуры, полученные при прогревании образцов в замкнутом объеме в воздушной атмосфере и при продувке гелием. Из рис. 2 видно, что в довольно узком интервале температур по мере

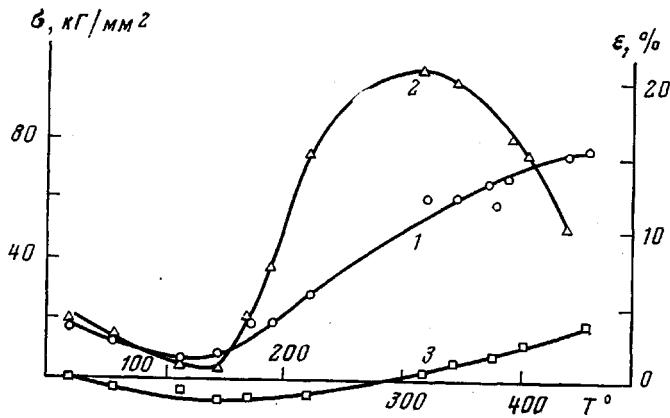


Рис. 1. Изменения прочности (1), удлинения при разрыве (2) и линейных размеров образцов волокон (3) в зависимости от температуры циклодегидратации

исчерпания амидокислотных групп (полоса 1660 cm^{-1}) происходит интенсивное замыкание пятичленных имидных циклов (полоса 1780 cm^{-1}), сопровождающееся улучшением механических свойств волокон. Можно полагать, что циклодегидратация ПАК-ПМ заканчивается при ~250°, поскольку оптические плотности полос 1660 и 1780 cm^{-1} практически не изменяются при дальнейшем повышении температуры. В то же время полосу 1860 cm^{-1} удается обнаружить лишь при температуре 70°. Отсутствие этой полосы в спектре исходных образцов связано, возможно, с перекрыванием ее полосой 1920 cm^{-1} , интенсивность которой существенно больше, а также с конверсией ангидридных групп в кислотные под действием сорбированной воды. Однако выше 70° интенсивность этой полосы становится заметной и изменяется сложным образом с ростом температуры. Количество ангидридных групп в системе довольно быстро возрастает и достигает максимума при температуре ~160°, после чего интенсивность полосы уменьшается до ~50% от максимального значения при 380°. Представляло интерес количественно оценить изменение концентрации концевых ангидридных групп в зависимости от температуры термообработки образца. Поскольку условия эксперимента наши и в работе [14] были идентичны, для расчета относительной концентрации ангидридных групп в образцах по мере увеличения температуры циклодегидратации мы воспользовались формулой $c=0,0812D_{1860}/d$, где D_{1860} — оптическая плотность полосы 1860 cm^{-1} , а d — толщина пленки. Оказалось, что изначально регистрируемая концентрация ангидридных групп в образце составляла 0,2%, а концентрация ангидридных групп в максимуме оптической плотности — 5,17%, т. е. при температуре ~160° по сравнению с исходным образцом концентрация концевых ангидридных групп возрастает ~ в 25 раз. Такое значительное увеличение концентрации концевых ангидридных групп может быть связано только с глубокой деструкцией ПАК. Столь сильная деструкция должна приводить к резкому понижению молекулярной массы полимера и, как это видно из рис. 1, столь же резкому ухудшению

прочности, усадке и повышенной хрупкости волокон. Представляло интерес количественно оценить изменения молекулярной массы ПАК полимера по мере конверсии ПАК в ПИ. ПАК, на основе которой получены волокна и пленки, имела $\bar{M}_w=80\,000$ и $\bar{M}_n=40\,000$. Степень полимеризации ПАК $P_n \sim 100$.

В работе [15] предложен метод оценки «дефектности» полиимидов (концевые группы рассматривались как одна из разновидностей «дефектных» структур) сопоставлением скоростей термоокисления соединений, моделирующих как основные, так и «дефектные» структуры в макромолекулах полиариленимидов, с распространением указанной методики на

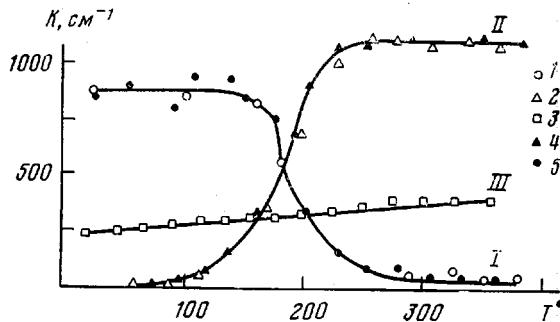


Рис. 2. Изменение коэффициентов поглощения полосы 1660 (I), 1780 (II) и 1020 cm^{-1} (III) в зависимости от температуры циклодегидратации пленок на воздухе (1-3) и в среде гелия (4, 5)

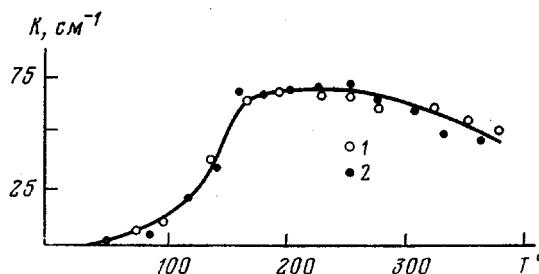


Рис. 3. Изменение коэффициента поглощения полосы 1860 cm^{-1} в зависимости от температуры циклодегидратации образцов пленок на воздухе (1) и в среде гелия (2)

реальные полимеры. Мы воспользовались этой методикой для оценки изменения молекулярной массы ПАК при циклодегидратации. Результаты измерений представлены на рис. 4 и 5. На рис. 4 показана зависимость скорости образования газообразных продуктов термоокисления для различных образцов ПАК от температуры обработки волокна. Исходное полиамидокислотное волокно с $\bar{M}_n=40\,000$ будучи нагрето в кислороде при 390° термоокисляется со скоростью $v=0,45\text{ моль газа/моль вещества}\cdot\text{час}$. При повышении температуры термообработки исходных ПАК-волокон до 115° скорость газовыделения практически падает до нуля ($0,005\text{ моль/моль}\cdot\text{час}$) с последующим резким всплеском скорости термоокисления ($v=0,36\text{ моль/моль}\cdot\text{час}$) у образца, термообработанного при 140° . По данным ИК-спектроскопии, именно в этом интервале температур (рис. 3) наблюдается интенсивное образование ангидридных концевых групп, свидетельствующее о распаде макромолекул ПАК на низкомолекулярные фрагменты (уменьшение молекулярной массы ПАК) с одновременным

протеканием поликлизации. Это позволило нам предположить, что изменение скорости термоокисления выше температуры 115° связано с изменением количества концевых ангидридных, кислотных и аминных групп, т. е. с изменением \bar{M}_n полимера (рис. 2). Как указывалось выше, в этом же интервале температур наблюдается и ухудшение механических свойств волокон (рис. 1). При дальнейшем увеличении температуры циклодегидратации до 385° скорость термоокисления волокон понижается. Как видно из рис. 2 и 3, этот процесс может быть связан с началом ресинтеза макромолекул по концевым группам, который сопровождается повышением ме-



Рис. 4. Скорость термоокисления образцов волокон в зависимости от температуры циклодегидратации

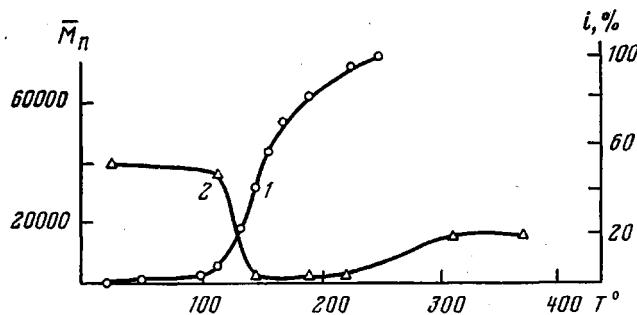
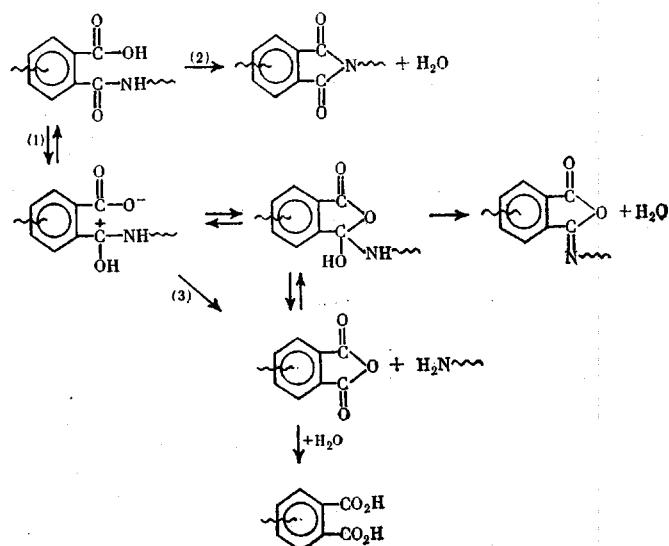


Рис. 5. Изменение степени завершенности процесса волокон в зависимости от температуры их термообработки (расчет выполнен по результатам термогравиметрического анализа) (1) и среднечисленной молекулярной массы полимера при термической циклодегидратации (расчет выполнен по результатам термоокисления волокон, термообработанных при разных температурах (рис. 4)) (2)

хнических свойств волокон (рис. 1) и увеличением молекулярной массы полимера (рис. 5). Выше температуры 385° вновь наблюдается увеличение скорости образования газообразных продуктов термоокисления, что скорее всего связано с развитием термогидролиза. Молекулярную массу полимера при твердофазно-термической циклодегидратации оценивали при допущении, что наряду с основной реакцией — образованием пятичленного имидного цикла — интенсивно проходит деструкция амидокислотных участков с последующим ресинтезом полимерных макромолекул по концевым группам. Нам представляется, что это допущение оправдано. Оно хорошо согласуется с результатами, приведенными в работах [12, 13, 16, 17], и данными по молекулярному механизму твердофазной циклодегидратации, приведенными в работе [18].

Прежде чем рассматривать причины резкого уменьшения молекулярной массы ПАК при твердофазной термической циклодегидратации, обратимся к известной схеме Фроста и Кессе [19], описывающей совокупность реакций, развивающихся при длительном хранении растворов полiamидокислот. Можно убедиться, что схема



включает ряд обратимых и необратимых реакций, причем скорость последних достаточно мала при комнатной температуре и можно считать, что система находится в квазиравновесном состоянии. Основной реакцией, определяющей направление, по которому происходят изменения в этой системе, является протонирование карбонильного кислорода амидной группы и диссоциация карбоксильной группы амидокислотного фрагмента. Действительно, диссоциированная форма приводит к образованию изоимидной структуры или деструкции макромолекул ПАК на фрагменты, имеющие концевые ангидридные и аминные группы, в то время как в случае недиссоциированной формы получаются пятичленные имидные циклы. Реакция взаимодействия концевых ангидридных групп с водой, выделяющейся при образовании имидной и изоимидной структур, смещает квазиравновесие в сторону уменьшения молекулярной массы ПАК по сравнению с исходной. При твердофазной термической циклодегидратации полiamидокислотных волокон и пленок система уже не будет квазиравновесной, а представляет собой суперпозицию обратимых и необратимых процессов, причем значение и удельный вес каждого такого процесса изменяется по мере увеличения температуры циклодегидратации ПАК. Неравновесность определяется прежде всего тем, что выше температуры 100° скорость необратимого превращения ПАК в ПИ становится значительной, кинетика ряда процессов лежит в диффузионной области, а время нахождения системы при одной температуре мало. Обращает на себя внимание симбатность реакций имидизации и деполиконденсации макромолекул ПАК. Может возникнуть вопрос, является ли такое совпадение процессов интенсивной деструкции ПАК и образования имидного цикла по времени «случайным» (точнее, обусловленным лишь термодинамическими причинами), или они сопряженные, т. е. связанные друг с другом? Нам представляется, что такое совпадение неслучайно, а точнее, процесс образования имидных циклов, сопровождающийся выделением воды, катализирует деполиконденсацию ПАК.

Это весьма нетривиальный вопрос, и подробное его рассмотрение завело бы нас далеко. Обратим внимание лишь на следующие «ключевые» обстоятельства. По спектроскопическим данным, в ходе деполиконденсации ПАК образуются концевые ангидридные группы. В результате гидролиза они, естественно, возникнуть не могут. Выше представлена единственная деструктивная реакция (3), при которой образуются концевые ангидридные группы. Поскольку в твердой фазе из всего набора реакций схемы Фроста – Кессе сохраняются лишь реакции (1) – (3), следует, по-види-

мому, пересмотреть роль выделяющейся имидизационной воды. Это тем более необходимо, что выдерживание готовых полиимидных пленок или волокон в парах воды в течение многих часов при температурах до 250° практически не отражается на их механических свойствах и не ведет к регистрируемой деструкции. Иными словами, в указанных условиях гидролиз имидных групп не происходит и это коррелирует с предположением (и фактами — резким ростом концентрации концевых ангидридных групп) о том, что в условиях имидизации прямой гидролиз ПАК если и имеет место, то во всяком случае не вносит основной вклад в деструкцию.

Ограничимся рассмотрением ситуации в объемной фазе (включение поверхности фазы мало что изменило бы, ибо по очевидным причинам доминирует диффузия воды из образца, а не внутрь его). Вероятнее всего, выделяющаяся вода стремится конденсироваться с образованием критических или докритических зародышей (пузырьков) пара. Они находятся под локальным давлением, существенно превышающим нормальное. Кроме того, температура заведомо превосходит 100°, а в действительности ближе к 200°. Но уже при 100° ионное произведение воды $[H] \cdot [OH]$ увеличивается на три порядка (по сравнению с комнатной температурой), т. е. вода приобретает качественно новые свойства. В частности, она может быть донором протонов, атакующих карбонильный кислород, что, вероятно, является началом реакции (1).

Следовательно, перегретая вода может способствовать образованию диссоциированной формы ПАК с последующей ее деструкцией и формированием ангидридного конца цепи. Косвенным подтверждением большой вероятности подобного механизма служат опыты с бензойной кислотой: в газовой фазе пары воды в присутствии неорганических кислот и щелочей могут существенно сдвигать равновесие между диссоциированной и недиссоциированной формами бензойной кислоты.

К тому же отбору реакций из схемы Фроста — Кессе мы пришли бы и при детальном рассмотрении возможных изменений электронной структуры (поляризации карбоксильной группы) ПАК, но, повторяем, в рамках данной статьи подобное рассмотрение вряд ли уместно.

По мере завершения циклодегидратации замедляется деструкция макромолекул ПАК вследствие уменьшения как концентрации амидокислотных звеньев, так и количества воды, выделяющейся при циклодегидратации.

Максимальная концентрация концевых ангидридных групп достигается при 160°, после чего наблюдается постепенное уменьшение ее, очевидно, в силу процесса ресинтеза макромолекул ПАК при 200° и выше, что находит отражение в увеличении молекулярной массы конечного полимера по сравнению с молекулярной массой ПАК при 150—160°. Можно заметить, что увеличение молекулярной массы в результате ресинтеза более значительно, чем падение концентрации ангидридных групп при температуре выше 200°. Одним из возможных объяснений этого факта может быть реакция образования ангидридных групп в результате дегидратации при высокой температуре концевых кислотных групп, количество которых не учитывается в нашей работе.

Говоря о взаимосвязи механических свойств конечного продукта — полиариленимida — с химическими реакциями, протекающими по мере конверсии ПАК в ПИ, существенным представляется катастрофическое падение молекулярной массы, которое лишь незначительно компенсируется в результате ресинтеза, обеспечивая получение конечного продукта, молекулярная масса которого не превышает 15 000. Можно полагать, что именно низкая молекулярная масса конечного продукта является основной причиной низких значений реализации теоретической [20] прочности полиариленимидов в волокнах и пленках.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 211.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 412.
3. В. М. Денисов, В. М. Светличный, В. А. Гиндин, А. И. Кольцов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Высокомолек. соед., А21, 1498, 1979.
4. Х. М. Ярошевская, Кандидатская диссертация, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1979.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. И. Праведников, Высокомолек. соед., А19, 1914, 1977.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, А. Ж. Таева, Е. П. Чуркина, Докл. АН СССР, 245, 1 118, 1979.
7. С. В. Серченкова, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., А18, 1863, 1976.
8. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2485, 1967.
9. Н. А. Адррова, А. И. Артюзов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мираев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
10. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адррова, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., Б10, 273, 1968.
11. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., А12, 317, 1970.
12. В. Е. Смирнова, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, С. В. Бушин, Т. И. Гармонова, М. М. Котон, В. С. Сказка, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., А17, 2210, 1975.
13. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
14. М. И. Цаповецкий, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 240, 132, 1978.
15. Л. А. Шибаев, Т. А. Антонова, Ю. И. Сазанов, XIX Научная конференция, Ленинград, ИВС АН СССР, Тезисы докладов, 1979, стр. 20.
16. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А18, 1667, 1976.
17. А. Н. Праведников, Б. В. Котов, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешев, Высокомолек. соед., А13, 425, 1971.
18. В. К. Лаврентьев, А. В. Троцкая, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А22, 1007, 1980.
19. L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
20. В. И. Веттегренъ, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, М. М. Котон, В сб. Препринты Международного симпозиума по химическим волокнам, 1, 134, 1977, Калинин.

CHEMICAL REACTIONS IN SOLID PHASE AT THE CYCLODEHYDRATION OF POLYAMIC ACIDS

*Korzhavin L. N., Shibayev L. A., Bronnikov S. V.,
Antonova T. A., Sazanov Yu. N., Frenkel' S. Ya.*

Summary

The change of mechanical properties (strength, elongation at break, change of linear dimensions) of fibers of polyamic acid on the basis of piromellite dianhydride and 4,4'-diaminophenyl ester and the change of number-average molecular mass (data of IR-spectroscopy and the rate of thermooxidative degradation) during heating have been compared. From this comparison the features of synthesis and degradation of polymer molecules during thermodehydration in solid phase were analysed.
