

ИДК 541.64:532.77

**БАЛАНС ХИМИЧЕСКИХ И  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В РАСТВОРАХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ ПРИ ХРАНЕНИИ**

*Бельникович Н. Г., Денисов В. М., Коржавин Л. Н.,  
Френкель С. Я.*

Исследована кинетика деструкции полиамидокислоты — продукта поликонденсации пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПАК-ПМ) в растворах в ДМФ. Константы скорости деструкции рассчитаны при нескольких температурах, в том числе и комнатной. Значения констант скорости гидролиза получены при различном соотношении вода — амидогруппы, вплоть до десятикратного избытка воды. Полученные результаты указывают на отсутствие прямого гидролитического расщепления ПАК-ПМ. По ПМР-спектрам рассчитаны константы скорости имидизации в 13,5%-ных растворах ПАК-ПМ в ДМФ при температурах до 120°. Оценен баланс реакций имидизации и деструкции при умеренных температурах.

Факт нестабильности полиамидокислот (ПАК) общеизвестен. Нестабильность эта выражается в том, что происходит падение абсолютной  $\eta$  и характеристической  $[\eta]$  вязкостей растворов ПАК во времени, что легко регистрируется [1]. Удобство вискозиметрического метода очевидно не только в силу инструментальной простоты и доступности, но главным образом из-за высокой чувствительности к деструкции и вообще к любым процессам, где доминируют изменения степени полимеризации, при отсутствии существенных конформационных превращений. Поскольку,  $[\eta]$  и  $\eta$  зависят не только от степени полимеризации, использование одного лишь вискозиметрического метода применительно к исследованию причин нестабильности растворов ПАК может дать лишь качественную информацию. Но в совокупности с другими физическими методами вискозиметрия позволяет достаточно объективно оценить баланс химических и физико-химических превращений в растворах ПАК на разных стадиях хранения.

По поводу механизма старения ПАК долгое время придерживались мнения, что ПАК деструктирует в результате прямого гидролитического разрыва амидной связи макромолекул. В более поздних работах Праведникова с сотр. [2, 3] доказан равновесный характер реакции синтеза ПАК, но в то же время изучены побочные реакции, нарушающие равновесие. На основании этих исследований нестабильность растворов ПАК объясняна нарушением поликонденсационного равновесия. С этой точки зрения Камзолкина и соавторы оценили баланс реакций имидизации, деструкции и непосредственно синтеза растворимого полиимида при 120–180° [4]. Эти же авторы провели гидролиз фталевого ангидрида и подтвердили возможность гибели концевых ангидридных групп ПАК [5]. Однако прямых исследований гидролиза ПАК проведено не было. Кроме того, не был оценен вклад в равновесие реакции имидизации при температурах ниже 120°. В наших работах имидизация была зарегистрирована и при комнатной температуре [6]. Использование ИК- и ПМР-спектроскопии позволило

количественно охарактеризовать этот процесс в растворах<sup>1</sup>. Нами же была исследована и деструкция, которая наиболее активно развивается на ранних стадиях хранения ПАК и легко регистрируется вискозиметрически [8].

Цель настоящей работы — исследование кинетики деструкции и гидролиза ПАК и оценка баланса реакций деструкции и имидизации при умеренных (до 120°) температурах, но никоим образом не полемика с авторами работы [7], поскольку отдельные разнотечения, типа упомянутого, носят характер недоразумений и не могут служить поводом для научной дискуссии.

Полиамидокислота (ПАК-ПМ) была получена гетерогенной поликонденсацией пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в ДМФ. Все использованные в работе соединения и растворители очищали сублимацией, перекристаллизацией или перегонкой. Растворы ПАК хранили при пониженных температурах (0 — 4°), чтобы по возможности предотвратить их старение.  $[\eta]$  определяли в сухом ДМФ при 25°. Растворы четырех концентраций готовили одновременно и хранили в холодильнике до момента измерения. Каждый следующий раствор извлекали непосредственно перед измерением и термостатировали в течение 10 мин при 25°. Дальнейшие измерения  $[\eta]$  осуществляли рутинным образом. Двойную экстраполяцию вели по Хаггинсу и Хеллеру [9, 10].

Здесь, видимо, уместно напомнить, что величина  $[\eta]$  непосредственно определяется гидродинамическим объемом макромолекулярных клубков. Однако сам гидро-

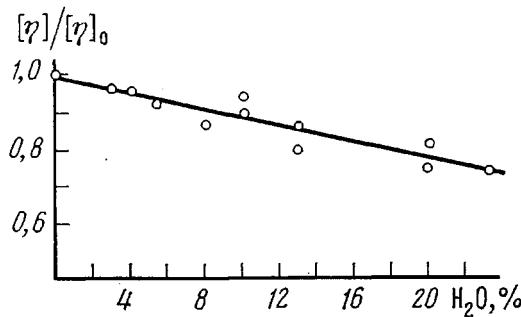


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  от содержания воды в ДМФ

динамический объем, а следовательно, и  $[\eta]$ , зависят от природы полимера и растворителя и соответственно формы и размера макроцепей.

Соответственно падение  $[\eta]$  во времени может быть обусловлено либо уменьшением молекулярной массы (деструкцией), либо конформационными изменениями. Однако в бинарных системах существенные конформационные перестройки вероятнее всего при изменении термодинамических параметров: активности растворителя, температуры и (или) состава сополимера (из-за «спонтанной» имидизации ПАК всегда в определенной мере является сополимером [6]).

Обычно конформационные переходы такого типа кооперативны и сопровождаются скачкообразными изменениями физико-химических характеристик растворов, в том числе и  $[\eta]$  [11].

Протекание же деструкции может быть подтверждено непосредственной оценкой молекулярных масс прямыми методами (скоростная седиментация, ГПХ, светорассеяние).

**Зависимость  $[\eta]$  от состава растворителя.** На экспериментальных кривых падения  $[\eta]$  во времени мы не наблюдали каких-либо сингулярностей, свидетельствующих о переходах в истинном значении этого слова. Все же были поставлены специальные эксперименты, позволяющие, в принципе, обнаружить способность ПАК к конформационным переходам, связанным с составом растворителя (ДМФ), способного сорбировать в больших коли-

<sup>1</sup> В обзоре [7] нам приписано утверждение [6], что в растворах ПАК «как при нагревании, так и при комнатной температуре протекает единственный процесс — имидизация». В действительности, в работе [6] достаточно ясно написано, что «методом ПМР удается однозначно зафиксировать только имидизацию» и «другие возможные превращения в спектрах ПМР не проявляются».

Таблица 1

Изменение  $[\eta]$  и  $S$  ПАК-ПМ при хранении 13,5%-ных растворов в ДМФ при 20°

Раствор ПАК-ПМ	Образец, №	$[\eta], \text{м}^3/\text{кг}$ (25°)	$S, \text{с}^{-13}$ (15°)	$M_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Свежеприготовленный	1	0,18	2,9	222 300	2,0
	2	0,13	2,6	120 000	1,9
Через 10 суток	1	0,12	2,0	69 550	2,0
	2	0,09	1,8	50 000	—

чествах влагу. В смесях ДМФ — вода наблюдался переход клубок — компактная частица для полигидразидокислот [12].

Нами была получена зависимость  $[\eta]$  ПАК-ПМ от состава растворителя, начиная от чистого ДМФ до смеси ДМФ — вода (77–23%). При большем содержании воды в системе ПАК теряет растворимость (рис. 1). По мере увеличения концентрации воды качество растворителя ухудшается, что приводит к уменьшению размеров макромолекулярных клубков и влечет за собой монотонное падение  $[\eta]$ . Однако отсутствие сингулярностей (т. е. именно монотонность) в изменениях  $[\eta]$  свидетельствует об отсутствии кооперативности наблюдаемых конформационных изменений, которые, таким образом, не относятся к категории структурных переходов.

Были поставлены специальные параллельные эксперименты, позволившие обнаружить протекание деструкции уже в процессе приготовления растворов; этот эффект наряду с ухудшением качества растворителя, естественно, понижает  $[\eta]$ . Аналогичное монотонное уменьшение  $[\eta]$ , но без деструкции, наблюдалось нами и при добавлении к ДМФ осадителя — бензола.

Таким образом, ухудшение качества растворителя из-за сорбции им воды в процессе хранения не может существенно влиять на  $[\eta]$ , которая всегда измерялась в сухом ДМФ, а количество воды, вносимой с ПАК, весьма незначительно.

**Седиментация ПАК.** Нами проведены также параллельные измерения  $[\eta]$  и константы седиментации  $S$  в процессе старения растворов ПАК-ПМ. Скорость седиментации определяли на ультрацентрифуге «Spinco», модель E. Измерения проводили стандартным образом [9] в ДМФ с добавкой 0,1 н. LiBr при 15°. Симбатное падение  $[\eta]$  и  $S$  (табл. 1) однозначно указывает на падение ММ полимера в процессе хранения его растворов и позволяет сделать вывод о том, что доминирующим процессом, вызывающим падение  $[\eta]$ , является именно деструкция.

Данные по ГПХ [13] и светорассеянию [14], полученные уже после завершения этой части работы, также подтверждают заключение о падении ММ как основной причине падения  $[\eta]$  и  $S$  при хранении растворов ПАК.

**Расчет констант скорости деструкции ПАК-ПМ.** Для расчета констант скорости деструкции было проведено стандартное кинетическое построение, обычно используемое для полимеров, разлагающихся до сравнительно малых степеней деструкции [15]. В этом случае число разорванных связей оказалось линейной функцией времени

$$1/\bar{M}_n - 1/\bar{M}_{n_0} = k_d t / M_{\text{зв}}, \quad (1)$$

где  $\bar{M}_n$  — среднечисленная ММ в момент времени;  $\bar{M}_{n_0}$  — среднечисленная ММ в начальный момент времени;  $t$  — время, с;  $M_{\text{зв}}$  — масса повторяющегося звена, приходящаяся на одну слабую связь.

Для ПАК-ПМ  $\bar{M}_n$  может быть заменен на  $\bar{M}_w$ , так как полученные на гель-хроматографе индексы полидисперсности остаются примерно одинаковыми и равными двум на всем промежутке времени исследования, т. е.

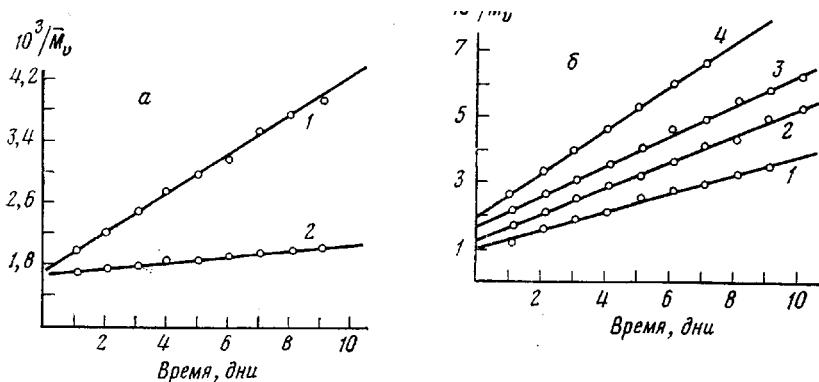


Рис. 2. Зависимость  $1/\bar{M}_v$  ПАК-ПМ от времени хранения ее 13,5%-ных растворов в ДМФ: а – при 25° (1) и -4° (2); б – при 25° в ДМФ, содержащем воду в количестве, %: 1 – 0, 2 – 1,11, 3 – 4,89, 4 – 10,25

$\bar{M}_w = 2\bar{M}_n$ , а поскольку для ПАК в использованных растворителях  $\bar{M}_w \approx \bar{M}_v$ , уравнение (1) приобретает вид

$$1/\bar{M}_v - 1/\bar{M}_{v_0} = k_g t / 2M_{av} \quad (2)$$

ММ ПАК-ПМ в процессе старения рассчитывали из вискозиметрических данных по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, параметры которого были рассчитаны по результатам гель-проникающей хроматографии [19] в ДМФ при 25° [13].

$$[\eta] = 5,16 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,75} \quad (3)$$

(из этой формулы следует примерное равенство  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_v$  [16]).

На рис. 2, а приведена зависимость  $1/\bar{M}_v$  от  $t$  для ПАК-ПМ ( $[\eta] = 2$ ) при 25 и -4°. Рассчитанные из них константы скорости деструкции равны:  $k_{25} = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{-4} = 1,94 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ .

**Расчет констант скорости гидролиза.** Для расчета констант скорости гидролиза кинетические кривые падения  $[\eta]$  во времени были сняты для ПАК-ПМ, хранившейся в 13,5%-ных растворах, содержащих 1,11; 4,89 и 10,25% воды в ДМФ. Расчет ММ вели по уравнению (3), а констант гидролиза по уравнению (1) графически (рис. 2, б). Полученные значения констант гидролиза близки между собой. Хотя прослеживается монотонное увеличение скорости гидролиза с увеличением количества воды, вводимой в реакцию, порядок реакции относительно воды неизменен и равен 0,25. Иными словами, это отнюдь не «чистый» гидролиз, при котором порядок реакции относительно воды должен был бы равняться единице. Это подтверждает механизм распада ПАК, предложенный еще в работах Бендера [17], а также Фроста и Кессе [18], согласно которым внутримолекулярный распад ПАК завершается гидролизом конечной ангидридной группы. Сама же деструкция является термодинамическим следствием стремления системы к установлению поликонденсационного равновесия. Однако возникающие после гидролиза карбоксильные группы уже не способны в этих условиях вступать в реакцию поликонденсации с аминогруппами. Это препятствует установлению обычного поликонденсационного равновесия, так как гидролиз концевых ангидридов сдвигает равновесие в сторону распада ПАК. «Чистый» гидролиз амидных связей, видимо, не происходит, поскольку увеличение содержания воды в 13%-ном растворе ПАК до 10% (что изменяет мольное соотношение вода:амидо-группы от 1:10 до 10:1) почти не сказывается на скорости деструкции ПАК.

**Расчет константы скорости имидизации ПАК-ПМ в ДМФ.** Кинетика имидизации ПАК-ПМ в растворе в ДМФ была исследована методом ПМР-спектроскопии при 22, 100, 140 и 180°. Расчеты проводили так же, как и в ранее опубликованной работе [6]. Значения констант скорости приведены в табл. 2. Линейный характер зависимости  $\ln [A_0/A]$  при всех температурах неискажался до степеней имидизации, при которых начиналось выпадение полимера из раствора. При этом сравнительный анализ ПМР- и ИК-спектров позволяет сделать вывод о приблизительном равенстве скоростей имидизации в растворах и пленках, хранившихся заданное время на воздухе при комнатной температуре (рис. 3).

Таким образом, нами количественно охарактеризованы два процесса: эффективная реакция деструкции (включающая в себя в действительности несколько реакций, приводящих к понижению ММ) и реакция «спонтан-

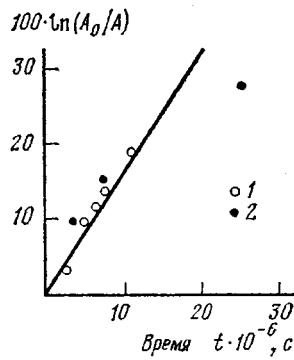


Рис. 3

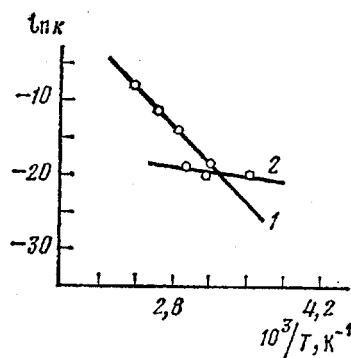


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной концентрации карбоксильных групп ПАК-ПМ (1) в ДМФ от времени хранения при 22°, 2 – результаты ИК-спектроскопии, полученные для пленок ПАК-ПМ, хранившихся при 22° на воздухе

Рис. 4. Зависимость  $k$  реакции имидизации (1) и деструкции (2) от обратной температуры

ной» (правильнее было бы говорить «неконтролируемой») имидизации, развивающейся в растворах ПАК при хранении. Скорости этих процессов при комнатной температуре значительно различаются (табл. 2). Изменение температурного режима хранения приводит к изменению баланса этих двух процессов. Так, если построить зависимость  $\lg k$  реакций имидизации и деструкции от  $1/T$  на одном графике (рис. 4), то становится очевидным тот факт, что при пониженных температурах в растворах ПАК протекают в основном деструктивные процессы, тогда как при повышенных температурах доминирует процесс имидизации.

Проведенные исследования показали, что нестабильность ПАК является результатом суперпозиции нескольких реакций, характеризующихся сильно различающимися константами скорости. На начальной стадии поликонденсации процесс развивается аналогично полимеризации лактамов или лактонов, приводящей к образованию полиамидов или полизэфиров [16]. Наблюдаются высокие скорости первичной реакции роста цепи, тогда как развивающиеся вторичные реакции гидролиза, ацидолиза, аминолиза, межцепного обмена и т. д. стремятся привести систему к термодинамическому равновесию, которому соответствует наиболее вероятное распределение Флори с  $M_w/M_n=2$ . Детальный анализ баланса основных реакций был проведен ранее [19, 20]. Однако на стадии хранения ПАК эта аналогия кончается по следующим причинам. Во-первых, амидная связь ослаблена соседствующей с ней карбоксильной группой, что сказывается на константах скорости всех реакций, в которых участвуют амидные связи. Во-вторых, при гидролизе возникают не способные к конденсации концы:

цепей (карбоксильные группы), которые, однако, могут участвовать в ацидозе или катализировать гидролиз.

Понижение скорости эффективной деструкции при увеличении концентрации ПАК позволяет предположить, что вторичные реакции являются диффузионно-контролируемыми и увеличение полной концентрации амидных групп не компенсирует увеличения вязкости ( $\eta$  концентриро-

Таблица 2

Зависимость констант удельной скорости имидизации ( $k_{\text{им}}$ ) и деструкции ( $k_{\text{д}}$ ) ПАК-ПМ в ДМФ от температуры

$T^{\circ}$	$k_{\text{им}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{д}}, \text{с}^{-1}$	$T^{\circ}$	$k_{\text{им}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{д}}, \text{с}^{-1}$
-4	—	$1,94 \cdot 10^{-9}$	100	$2,10 \cdot 10^{-5}$	—
25	$3,60 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$	140	$2,10 \cdot 10^{-4}$	—
50	—	$3,74 \cdot 10^{-8}$	180	$3,60 \cdot 10^{-4}$	—

ванных растворов полимеров пропорциональна  $c^n$ , причем для гибкоцепных полимеров с увеличением  $c$  и ММ  $n$  стремится к 5). В-третьих, кроме первичной и вторичных реакций при обычных температурах, хотя и очень медленно, но развивается внутримолекулярная циклизация. Именно она делает всю систему неравновесной, т. е. вплоть до очень высоких температур равновесие реакции ПАК  $\rightarrow$  ПИ (полиимид) сдвинуто вправо, а константа скорости обратной реакции ничтожно мала [21]. К тому же в процессе имидизации в системе накапливается вода, и это сдвигает поликонденсационное равновесие в сторону понижения  $M_n$  и  $M_w$  за счет гидролиза концевых ангидридных групп. Заметим, наконец, что при очень длительных временах хранения имидизация может стать источником уже и конформационных изменений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 13.
2. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами и его роль в синтезе полиимидов.– Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
3. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Побочные реакции при синтезе полипиромеллитамидокислот. Реакция пиромеллитового диангидрида с амидными растворителями.– Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 368.
4. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Маркин В. С., Выгодский Я. С., Григорьева Т. В., Заиков Г. Е. Роль деструктивных процессов при синтезе полиимидов. Новый механизм имидизации полiamидокислот.– Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 650.
5. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Гидролиз ангидридов и его роль в синтезе полiamидокислот и полиимидов.– Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 156.
6. Кольцов А. И., Бельникович Н. Г., Денисов В. М., Коржавин Л. Н., Михайлова Н. В., Никитин В. Н. Исследование превращений в растворах полiamидокислот методами ПМР- и ИК-спектроскопии.– Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2506.
7. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. О механизме образования полиимидов.– Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1667.
8. Бельникович Н. Г., Адррова Н. А., Коржавин Л. Н., Котон М. М., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. О деструкции полiamидокислоты на основе пиромеллитового диангидрида и бис-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона.– Высокомолек. соед., А, 1973, т. 15, № 8, с. 1826.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 161.
10. Helle W. Treatment of viscosity data on polymer solutions. 1. Intrinsic viscosity and limiting slope constants.– J. Colloid Sci., 1954, v. 9, № 6, p. 547.
11. Бектурров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 51.

12. Илларионова Н. Г., Семенова Л. С., Лишанский И. С., Барановская И. А., Григорьев А. И., Никитин В. Н. Кооперативный конформационный переход в полигидразидокислотах.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 192.
13. Колегов В. И. Теоретическое и экспериментальное исследование молекулярно-массовых распределений полиамидокислот.: Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1976.
14. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П. Изучение свойств поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromellитамидокислоты и ее эфиров в растворах.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
15. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962, с. 355.
16. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.—Л.: Наука, 1965, с. 33.
17. Bender M. L., Chow Y. L., Chloupek F. Intramolecular catalysis of hydrolytic reactions. 2. The hydrolysis of phthamic acid.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 20, p. 5380.
18. Фрост Л., Кессе Д. Самопроизвольная деструкция ароматических полипирамеллитамидокислот.—Химия и технология полимеров, 1965, № 1, с. 77.
19. Колегов В. И., Френкель С. Я. Теоретическое исследование процесса образования конденсационных полимеров — полиамидокислот.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1680.
20. Колегов В. И. Влияние побочных реакций на молекулярно-массовые характеристики полиамидокислот.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1689.
21. Котон М. М., Сазонов Ю. Н., Шибаев Л. А. О роли гидролиза в процессе термо-деструкции моделей полимида.—Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 3, с. 597.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.III.1980

BALANCE OF CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL  
TRANSFORMATIONS IN SOLUTIONS OF POLYAMIC  
ACIDS UNDER STORAGE

*Bel'nikovich N. G., Denisov V. M., Korzhavin L. N.,  
Frenkel' S. Ya.*

S u m m a r y

The kinetics of the degradation of polyamic acid being a product of polycondensation of pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ester (PAA-PM) in DMFA solutions has been studied. The rate constants of the degradation are calculated at several temperatures including the room temperature. The values of rate constants of hydrolysis are obtained at various ratios water: amide groups up to tenfold excess of water. The results obtained indicate the absence of direct hydrolytic splitting of PAA-PM. The rate constants of imidization in 13.5% solutions of PAA-PM in DMFA are calculated from PMR spectra at temperatures up to 120°. The balance of imidization and degradation reactions is evaluated at moderate temperatures.