

УДК 541.64:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОЦЕССА ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г.,
Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М.*

Анализ газообразных продуктов, выделяющихся в процессе твердофазной циклодегидратации пленки и волокна поли-(4,4'-оксидафенилен)-пиромеллитамидокислоты (ПАК-ПМ), проводили на масс-спектрометре МХ-1320. Показано, что характер выхода остатков растворителя и воды при имидизации ПАК-ПМ зависит от времени старения пленки. Меняя природу растворителя, используемого при синтезе ПАК-ПМ, а также используя такие добавки, как трифенилфосфат, можно изменять температурные параметры реакции циклодегидратации полиамидокислот.

Изучению твердофазной циклодегидратации полиамидокислот посвящено достаточно много работ [1–3]. Однако наблюдаемый прогресс в области синтеза полимида со все возрастающими значениями деформационно-прочностных и термических характеристик, с одной стороны, и целый ряд невыясненных вопросов, относящихся к механизму превращения полиамидокислот в полимида — с другой, заставляют проводить комплексные исследования этой проблемы с привлечением как традиционных, так и новейших методов анализа [4]. Для наблюдения за циклодегидратацией используют прежде всего ИК-спектроскопию [5, 6], измерение тангенса угла диэлектрических потерь и электрической емкости [7], метод измерения температурной зависимости тангенса угла механических потерь в области звуковых частот [8], сопоставление упругих свойств полиамидокислот и полимида [9] и ряд других косвенных методов. Известны методы, основанные на определении количества имидационной воды в результате хроматографического анализа [10], на результатах титрования полиамидокислот [11], а также на термогравиметрических измерениях [12].

В настоящей работе процесс превращения поли-(4,4'-оксидафенилен)-пиромеллитамидокислоты (ПАК-ПМ), полученной на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира, в полимида (ПИ) изучали с помощью масс-спектрометрического термического анализа [13], основным отличием которого от большинства перечисленных методов следует считать возможность проведения детального исследования продуктов, выделяющихся из полимера при циклодегидратации.

Из растворов ПАК-ПМ, синтезированных по стандартной методике [1] методом полива, были получены пленки, которые сушили на воздухе в течение 1 сут, а затем в вакууме при 40°. Сухие пленки, полученные из раствора в ДМФ, имели толщину 20–25 мкм, а из раствора в N-метилпирролидоне – 30–100 мкм. Чтобы замедлить неконтролируемый процесс имидизации, пленки хранили при 0°. Кроме пленок в работе было использовано полиамидокислотное полифильтантное волокно того же химического состава.

Анализ продуктов, выделяющихся при циклодегидратации ПАК-ПМ, проводили на серийном отечественном масс-спектрометре МХ-1320. Запись масс-спектров осуществляли при помощи широкополосного регистратора тока РТШ-1 с многошлейфным светолучевым осциллографом Н-117. Прибор имеет несколько систем ввода проб, что позволяет провести градуировку смесями веществ и использовать ее в дальнейшем для количественного анализа продуктов, выделяющихся при циклодегидратации. Большинство приведенных в работе данных получено с использованием системы прямого ввода анализируемых веществ в ионный источник. Для этого на блоке вентиляй ионного источника с помощью фланца закрепляли стеклянную ампулу, в которую помещали образец ПАК-ПМ в платиновом тигле. Ампулу нагревали в печи мощностью 200 Вт, режим нагревания которой задавали электронным блоком программирования температуры хроматоэффициометра, входящего в со-

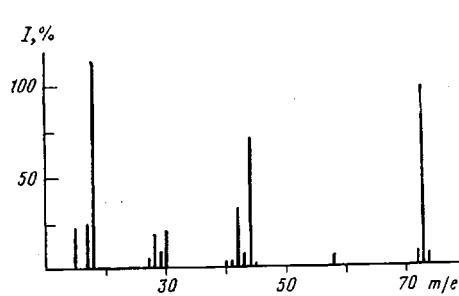


Рис. 1. Нормальный масс-спектр продуктов, выделяющихся в процессе циклодегидратации полиамиокислоты при 140°

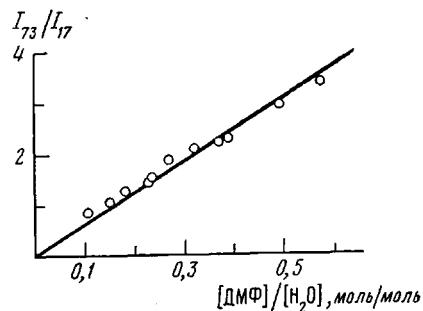


Рис. 2. Градуировочный график

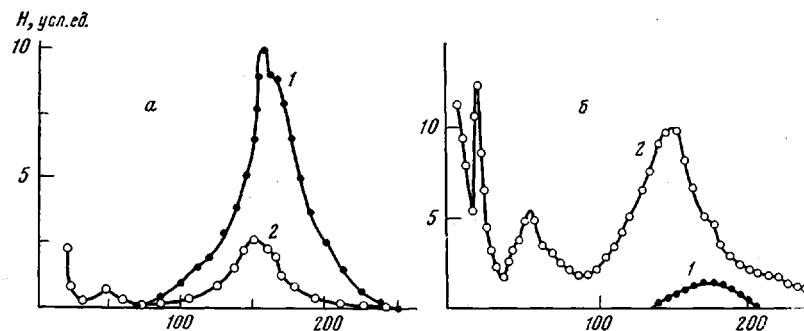


Рис. 3. Кинетика выделения газообразных продуктов при нагревании полиамиокислотной пленки (а) и волокна (б): 1 – ДМФ, 2 – H_2O

став МХ-1320. Блок программирования позволял нагревать ампулу в динамическом режиме со скоростью 2, 4, 6, 8 и 10 град/мин, а также в изотермическом режиме, причем колебания температуры на изотерме не превышали $\pm 0,1^\circ$. Газообразные продукты через открытый вентиль (давление в ампуле при этом устанавливалось на уровне 0,0013–0,013 Па) поступали в течение всего опыта в ионный источник масс-спектрометра, анализировались, а результаты записывались в виде масс-спектра с интервалом 1–3 мин. Величина навески при работе с прямым вводом составляла 3,5 мг.

Анализ масс-спектров газообразных продуктов, выделяющихся из пленок ПАК-ПМ, полученных из раствора в ДМФ, при нагревании в интервале температур от 100 до 250° (на рис. 1 приведен один из спектров, снятый при 140°) показывает, что выделяющиеся продукты состоят практически из смеси ДМФ и воды. Благодаря тому что газообразная смесь является двухкомпонентной системой, имеется возможность прямой градуировки масс-спектрометра смесью этих веществ, что делает ненужной операцию по определению чувствительности прибора по отношению к воде и ДМФ. При анализе образцов ДМФ разной степени осушки было установлено, что пик с массовым числом 17 меняет интенсивность от 0,9 до 0,25% (за 100% принята интенсивность пика с массовым числом 73), что позволяет сделать предположение о его принадлежности примеси воды, имеющейся в ДМФ. Поскольку величина пика в масс-спектре пропорциональна парциальному давлению данного вещества и, следовательно, его концентрации, мы должны получить прямую зависимость отношения интенсивностей пары пиков, которые принадлежат разным компонентам (например, I_{73}/I_{17}), от отношения мольных концентраций этих компонентов в смеси. На рис. 2 представлена градуировочная прямая, полученная для смесей ДМФ и H_2O при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

На рис. 3, а показаны кривые выхода ДМФ (m/e 73) и H_2O (m/e 17) при нагревании пленки ПАК-ПМ в динамическом режиме со скоростью 2 град/мин от комнатной температуры до 250°, когда практически прекращается выделение газообразных продуктов. Видно, что на кривой выделения воды имеются 3 пика: первый связан с удалением воды со стенок

ампулы и тигля, второй, появляющийся при повышении температуры,— с десорбцией воды из пленки, третий — с протеканием имидизации. Полученная картина позволила в независимом опыте определить количество сорбционной воды, а также суммарное количество ДМФ и имидационной воды. Рассчитав значение S_{13}/S_{17} ¹ для опыта, можно определить с помощью градиуровочного графика процент имидационной воды и содержание ДМФ в исследуемой пленке. Средние значения содержания сорбционной воды и ДМФ для пленки, хранившейся при 0° в течение четырех месяцев, составляют соответственно 6 и 12%. Средняя степень имидизации, достигаемая при динамическом нагревании пленки ПАК-ПМ от 20 до 250° со скоростью 2 град/мин составляет 95%, что подтверждено данными ИК-спектров и результатами, полученными с помощью сравнительного термического анализа [14]. Содержание сорбционной воды в свежеприготовленной пленке 2%, а количество ДМФ 18%.

Одной из особенностей исследуемых объектов является изменение характера кривых выделения растворителя и воды, полученных в результате масс-спектрометрического термического анализа, в зависимости от времени старения, т. е. времени, прошедшего с момента высушивания пленки ПАК-ПМ. Относительно стабильными становятся результаты, полученные для пленок, время старения которых оценивается в несколько месяцев. Так, для пленок ПАК-ПМ, полученных из ДМФ и хранившихся при 0° в течение четырех месяцев, хорошо воспроизводятся температуры начала, максимума и окончания выделения растворителя ($T_a=65-75^\circ$, $T_{\max}=155-160^\circ$, $T_k=245-250^\circ$) и имидационной воды ($T_a=65-75^\circ$, $T_{\max}=152^\circ$, $T_k=245-250^\circ$). Особенno стабильна температура максимума выделения воды для всех пленок этой серии — 152°.

Поскольку наблюдается примерное совпадение температур максимума выделения растворителя и имидационной воды, можно предположить, что существует одна общая причина, обуславливающая поведение ДМФ и воды. Такой причиной могла бы быть склонность ДМФ давать комплексы с полиамидокислотами [15]. Комплексы разрушаются по мере образования имидных связей, а образующаяся при этом вода выделяется совместно с ДМФ, освобождающимся из разрушенного комплекса. На рис. 4 приведены кривые выхода ДМФ и H_2O по мере старения пленки ПАК-ПМ. Если в свежей пленке максимум выделения ДМФ приходится на 94–100° и нет совпадения максимумов выделения H_2O и ДМФ, то при старении сначала наблюдается образование второго пика ДМФ, смешенного в область высоких температур, затем его увеличение и уменьшение низкотемпературного пика и, наконец, исчезновение последнего. При этом температура максимума выхода имидационной воды смещается от 130 до 152°. Таким образом, по мере старения все большая часть ДМФ более прочно удерживается пленкой. Исходя из предположения о существовании комплексов между ДМФ и ПАК-ПМ следует допустить, что требуется определенное время или условия, чтобы произошло образование прочного сольвокомплекса. Кроме того, при старении происходит ряд других изменений, из которых в первую очередь следует отметить два процесса — удаление растворителя и выделение имидационной воды. Так, при данной технологии высушивания пленки количество растворителя в свежей пленке составляет ~1,5 моля, а в пленке, хранившейся в течение четырех месяцев, — ~1 моль ДМФ на элементарное звено ПАК. Оба процесса затрагивают в первую очередь поверхностные слои пленки в силу того, что растворитель диффундирует прежде всего из этих слоев, а имидизация вследствие ориентационных эффектов на поверхности пленки должна протекать более энергично, чем внутри [16]. Это может привести к образованию более жесткой структуры, затрудняющей диффузию растворителя и имидационной воды из пленки. Влияние подобных изменений на кинетические характеристики можно проиллюстрировать на примере волокна ПАК-ПМ (время старения шесть месяцев). Следует отметить, что под микроскопом хорошо видна внешняя жесткая оболочка волокна.

¹ S_m — площадь под кривой выхода продукта с массовым числом m .

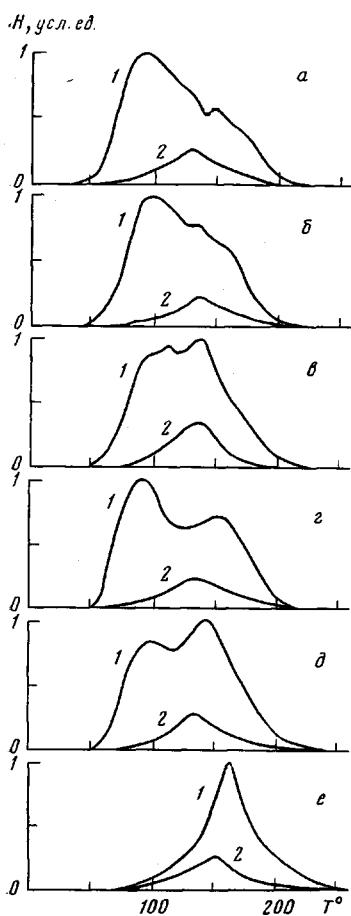


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика выделения газообразных продуктов в процессе старения полиаминоокислотной пленки в течение суток (а), одной, двух, трех и четырех недель (б-д) и четырех месяцев (е): 1 – ДМФ, 2 – H_2O

Рис. 5 Кинетика выделения газообразных продуктов при использовании в качестве растворителей ДМФ (а), N-метилипирролидона (б), ДМАА (в) и смеси ДМФ+трифенилfosфат (г): 1 – растворитель, 2 – H_2O , 3 – трифенилfosфат

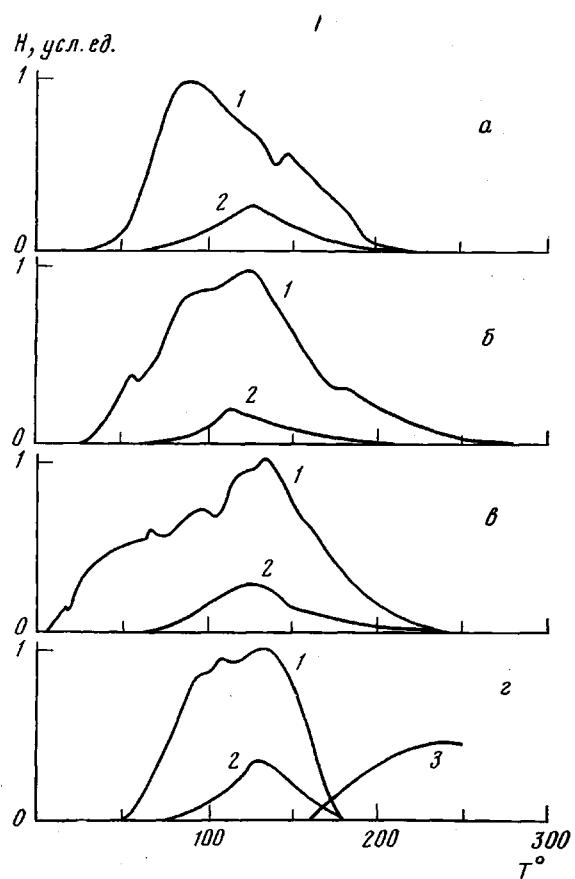


Рис. 5

На рис. 3, б приведена масс-термограмма, полученная для этого волокна. Кривая выхода воды имеет несколько максимумов. Первый связан с выходом воды из стенок ампулы, тигля, а также с выходом воздуха, находившегося до откачки в ампуле, второй – с влагой, сорбированной на поверхности волокна, третий – с сорбционной водой, находящейся внутри волокна, четвертый – с имидизационной водой. Расчет энергии активации выхода сорбционной воды (третий пик) дает значение 55 кДж/моль. Такое же значение получено и для имидизационной воды, т. е. и в том и в другом случае мы, по-видимому, измеряем зависимость изменения скорости выделения воды из волокна с ростом температуры. В случае с пленкой энергия активации процесса выделения воды имеет значение 58–80 кДж/моль, в то время как энергия активации начальной стадии циклогидратации, рассчитанная другими методами (например, спектроскопически, по скорости исчезновения карбоксильных групп) [17], составляет 84 кДж/моль и более. Диффузионный механизм рассматриваемых процессов подтверждается также параболическим видом кривых, полученных для зависимости интенсивностей характеристического иона ДМФ и H_2O от времени при прогревании пленок ПАК-ПМ при постоянной температуре.

Меняя природу растворителя, а также используя пластифицирующие добавки, можно определенным образом влиять на имидизацию. На рис. 5

приведены кривые выхода растворителя и воды для свежеприготовленных пленок ПАК-ПМ, полученных из ДМФ, N-метилпирролидона, DMAA и из ДМФ с добавкой трифенилfosфата. Для случая N-метилпирролидона характерно низкое значение температуры максимума выделения воды (115°) и растворителя (127°). Энергия активации для процесса выделения воды 84 кДж/моль. В случае ДМФ и трифенилfosфата наиболее интересным является характер выхода растворителя: максимум его приходится на 138° , а конец — на 180° . При этом гораздо раньше, чем обычно, заканчивается процесс имидизации (175°). Быстрое удаление растворителя свидетельствует о том, что пленка, образующаяся при имидизации, остается достаточно пластифицированной. Действительно, трифенилfosфат находится в пленке до практического завершения имидизации и лишь после этого начинает постепенно из нее удаляться (рис. 5, пик с $m/e 326$). Энергия активации для случая ДМФ и трифенилfosфата имеет значение 113 кДж/моль на начальной стадии имидизации и уменьшается до 76 кДж/моль при приближении к температуре максимума выделения воды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при одном и том же режиме термообработки время нахождения имидационной воды в имидизующейся пленке, а следовательно, и ее отрицательное воздействие, приводящее к деструкции ПАК-ПМ, могут быть уменьшены подбором растворителя, а также в результате использования пластифицирующих добавок.

Резюмируя сказанное относительно характера выхода растворителя и воды из пленки при имидизации, следует отметить, что, по-видимому, природа используемых растворителей и пластифицирующих добавок, а также время старения исследуемых пленок ПАК-ПМ определяют течение циклодегидратации.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
- Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якушин Ф. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 598.
- Цаповецкий М. П., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1503.
- Коржавин Л. Н., Шибаев Л. А., Бронников С. В., Антонова Т. А., Сазанов Ю. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2027.
- Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
- Красовский А. Н., Антонов П. П., Котон М. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 945.
- Адррова Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Мирзаев А., Михайлова А. В., Никитин В. И., Сидорова А. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2166.
- Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Нурмухаметов Ф. Н., Выгодский Я. С., Герашенко З. В. Высокомолек. соед. Б., 1976, т. 18, № 11, с. 824.
- Котон М. М., Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Прокопчук Н. Р., Антонова Т. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 6, с. 1336.
- Немировская Л. Б., Березкин В. Г., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А., 1973, т. 11, № 5, с. 1168.
- Карчмарчик О. С., Гугель И. С., Шегельман И. Н. Пласт. массы, 1975, № 4, с. 62.
- Михальский А. И., Кисилев Б. А., Тихонова Г. Н., Давыдова И. Ф., Чудина Л. Н., Танунина Н. М. Высокомолек. соед. Б., 1976, т. 18, № 8, с. 598.
- Kabilov Z. A., Muinov T. M., Shibaev L. A., Sazanov Yu. N., Korzhavin L. N., Prokopchuk N. R. Thermochim. acta, 1979, v. 28, № 2, p. 333.
- Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Antonova T. A. J. Thermal. Anal., 1980, v. 18, № 1, p. 67.
- Багров Г. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: Ленинградский текстильный ин-т, 1975. 150 с.
- Бронников С. В., Веттергрен В. И., Коржавин Л. Н. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 22, № 2, с. 97.
- Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 8, с. 1764.

MASS SPECTROMETRIC THERMAL ANALYSIS OF THE PROCESS
OF CYCLODEHYDRATION OF POLYAMIC ACIDS

*Shibaev L. A., Sazanov Yu. N., Stepanov N. G., Bulina T. M.,
Zhukova T. I., Koton M. M.*

S u m m a r y

The gaseous products evaluated in the process of solid-phase cyclodehydratation of the film and fiber of poly(4,4'-oxyphenylene)-polyamic acid have been analysed with the aid of mass spectrometer MKh-1320. The character of the yield of remains of the solvent and water during imidization of polyamic acid was shown to depend on the time of the film ageing. The change of the nature of the solvent used for the synthesis of polyamic acid as well as the usage of such additives as triphenyl phosphate permits to change the temperature parameters of the reaction of cyclodehydratation of polyamic acids.