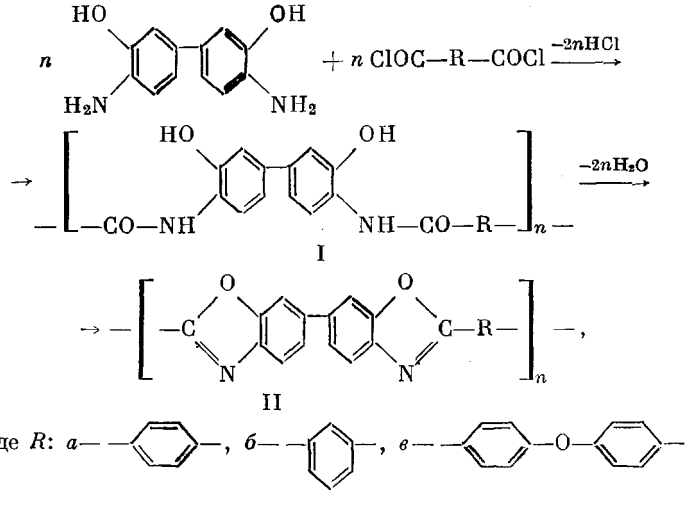
Том (А) IX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1967 № 9

УДК 678.675:678.01.54

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-*о*-ОКСИАМИДОВ В ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ

И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников

В работах [1—3] описан двухстадийный метод получения ароматических полибензоксазолов путем синтеза в растворе поли-*о*-оксиамидов и последующей термической циклодегидратации их в полибензоксазолы:



Выяснение основных закономерностей процесса термической циклодегидратации и влияния на него химического строения и физического состояния исходных поли-*о*-оксиамидов было целью данной работы. Объектами исследования являлись поли-(3,3′-диокси-4,4′-(терефталамидо)дифенил) (I*а*), поли-(3,3′-диокси-4,4′-(изофталамидо)дифенил) (I*б*) и поли-(3,3′-диокси-4,4′-(*n*,*n*′-дифенилоксиддикарбоксамидо)дифенил) (I*в*).

Методика эксперимента

Кинетику циклизации изучали на термовесах в вакууме $\sim 10^{-3}$ *мм* рт. ст. Образцы поли-*о*-оксиамидов [3] предварительно выдерживали в течение 1 часа при 100° для удаления адсорбированной влаги и следов растворителя. В случае поли-*о*-оксиамида I *в* проводили дополнительный прогрев при 150° в течение 30 мин.

Логарифмическую вязкость растворов полимеров определяли в концентрированной серной кислоте при 25° и концентрации 0,5 *г* полимера/100 *мл* растворителя. Поли-*о*-оксиамиды имели η_{lg}: I*а* — 0,7, I*б* — 1,05 и I*в* — 1,0.

УФ-спектры снимали в растворах в концентрированной серной кислоте (концентрация раствора $1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* в расчете на повторяющееся звено полимера). Спектры поли-*о*-оксиамида I*б* и N,N′-дибензоил-3,3′-диоксибензидина [3] снимали также в растворе в диметилсульфоксиде.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость степени циклизации поли-*о*-оксиамидов I*а*, I*б* и I*в* от времени при различных температурах. Из рис. 1 виден предельный характер процесса, т. е. каждой температуре соответствует максимально достигаемая степень циклизации. Обращает на себя

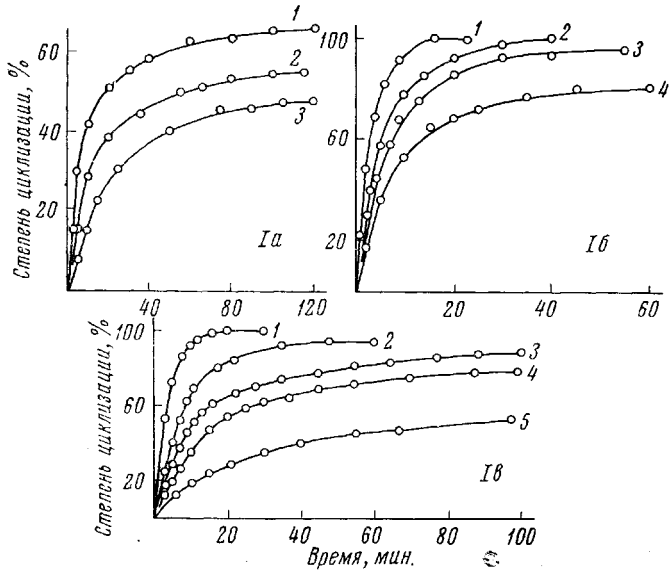


Рис. 1. Зависимость степени циклизации поли-*о*-оксиамидов от времени при различных температурах, °С:
I*а*: *1* — 330, *2* — 316, *3* — 296; I*б*: *1* — 335, *2* — 319, *3* — 305, *4* — 291; I*в*: *1* — 324, *2* — 286, *3* — 270, *4* — 260, *5* — 240

внимание прямолинейность зависимости максимальной степени циклизации от температуры вплоть до очень высоких степеней циклизации (рис. 2).

Из рис. 1 и 2 видно, что по трудности циклизации исследованные полимеры располагаются в следующем порядке: I*в* < I*б* < I*а*. Поскольку полибензоксазолы, получаемые дегидратацией в этих условиях, растворимы в концентрированной серной кислоте, можно полагать, что реакция циклизации является реакцией 1-го порядка. На рис. 3 представлены зависимости констант скоростей циклизации, вычисленных, исходя из мономолекулярного характера процесса, от степени циклизации при различных температурах для всех трех исследованных полимеров. Из этих графиков видно, что характерна следующая зависимость константы скорости от степени циклизации: увеличение в начале реакции, связанное с достижением образцом постоянной температуры; затем постоянство до определенной степени циклизации, зависящей от температуры, и, наконец, резкое уменьшение. При достаточно высоких температурах уменьшение константы может не иметь места даже при степенях циклизации, близких к 100% (например, для поли-*о*-оксиамида I*б* при 335° или для поли-*о*-оксиамида I*в* при 324° (рис. 3)), а при достаточно низких температурах вообще не наблюдается постоянства: константа скорости непре-

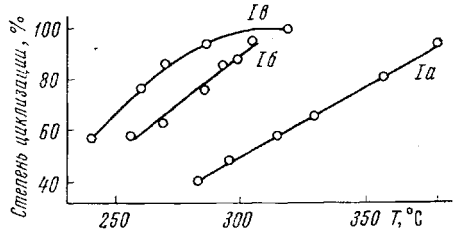


Рис. 2. Зависимость максимальной степени циклизации от температуры полиамидов *Iа*, *Iб* и *Iв*

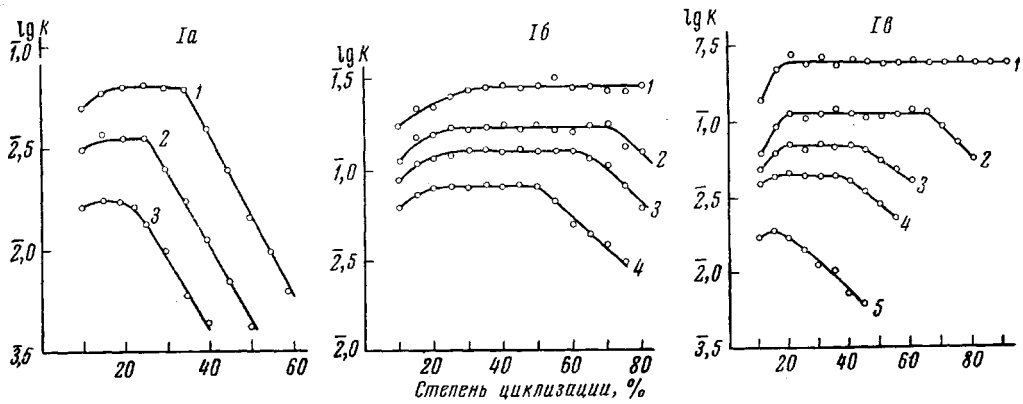


Рис. 3. Зависимость константы скорости циклизации Iа, Iб и Iв поли-о-оксиамидов от степени циклизации:

температура, °С: Iа: 1 — 330, 2 — 316, 3 — 296; Iб: 1 — 335, 2 — 318, 3 — 305, 4 — 291; Iв: 1 — 324, 2 — 286, 3 — 270, 4 — 260, 5 — 240

рывно уменьшается с увеличением степени циклизации (например, для поли-о-оксиамида Iв при 240° (рис. 3)). Падение константы скорости циклизации может быть объяснено уменьшением подвижности цепей полимеров в результате уменьшения числа связей, способных к внутреннему вращению. Поэтому, чем выше температура, тем при бо́льших степенях циклизации наблюдается падение константы скорости.

Из графиков зависимости $\lg K_ц$ от $1/T$ были определены значения энергий активации процессов циклизации изученных полимеров и, исходя из полученных значений и констант скоростей циклизации, были вычислены предэкспоненциальные множители А. Результаты приведены в табл. 1. На примере поли-о-оксиамида Iа (табл. 1) видно, что при достижении степеней циклизации, при которых наблюдается падение константы скорости в результате уменьшения гибкости полимерных молекул, одновременно увеличиваются энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции. При этом влияние роста энергии активации превышает влияние увеличения предэкспоненциального множителя, что и приводит к уменьшению константы скорости и предельному характеру процесса, отмеченному выше.

Таблица 1

Значения энергии активации (*E*) и предэкспоненциальных множителей (А) процесса циклизации поли-о-оксиамидов

Поли-о-оксиамид	$E_ц$, *ккал/моль*	lg A
Iа	25,0	6,1
Iа при 40%-ной циклизации	42,0	12,0
Iб	19,0	4,45
Iв	17,0	4,0

Как показал рентгенографический анализ, все исследованные поли-о-оксиамиды аморфны и поэтому данные о влиянии кристалличности полимеров на процесс циклизации отсутствуют. Попытки циклизовать N,N′-дибензоил-3,3′-диоксибензидин, представляющий собой кристаллический низкомолекулярный аналог поли-о-оксиамидов, показали, что циклизация происходит только выше температуры его плавления (308—309°). В то же время все исследованные поли-о-оксиамиды подвергаются циклодегидратации при значительно более низких температурах (около 250°). Это наводит на мысль, что при переходе к кристаллическим поли-о-оксиамидам можно ожидать резкого уменьшения их способности к циклизации.

Основным фактором, обусловливающим влияние химического строения поли-о-оксиамида на процесс циклизации, по-видимому, является гибкость цепей полимеров, зависящая от количества связей в звене полимера, спо-

собных к внутреннему вращению (поскольку для циклизации требуется изменение конформации цепей), потенциального барьера их вращения, а также от наличия сопряжения вдоль цепи и плотности упаковки полимерных молекул. Для выяснения вопроса о существовании сопряжения в цепях полимеров были сняты УФ-спектры поли-*о*-оксиамидов, полибензоксазолов и ряда модельных соединений (табл. 2).

Таблица 2

УФ-спектры поли-*о*-оксиамидов, полибензоксазолов и их модельных соединений

Соединение	Растворитель	$\lambda_{макс}$, *ммк*	lg ε
N,N′-Дибензоил-3,3′-диоксибензидин	$(CH_3)_2SO$	325	4,39
То же	H_2SO_4	283	4,47
»		251	4,45
Поли-*о*-оксиамид I*а*	То же	308	4,25
То же		246	4,35
Поли-*о*-оксиамид I*б*	$(CH_3)_2SO$	330	4,32
То же	H_2SO_4	284	4,31
»		232	4,53
Поли-*о*-оксиамид I*в*	То же	327	4,69
То же		234	4,53
2,2′-Дифенил-6,6′-дибензоксазол	»	346	4,72
То же		261	4,46
Полибензоксазол II*а*	»	410	4,7
То же		254	4,44
Полибензоксазол II*б*	»	360	4,6
То же		250	4,38
Полибензоксазол II*в*	»	372	4,72

Из табл. 2 видно, что длинноволновые максимумы поглощения поли-*о*-оксиамида I*б* и N,N′-дибензоил-3,3′-диоксибензидина в одинаковых растворителях практически совпадают, и при этом коэффициенты экстинкции имеют близкие значения, что указывает на практически полное отсутствие сопряжения вдоль цепи полимера (т. е. на участках цепи, бо́льших по размеру структурного звена полимера). В случае поли-*о*-оксиамидов I*а* и I*в* происходит смещение максимума поглощения от 284 до 308 и 327 *ммк* соответственно, что может быть интерпретировано для поли-*о*-оксиамида I*а* как следствие увеличения числа связей, участвующих в сопряжении, а для поли-*о*-оксиамида I*в* — как изменение числа хромоформных групп в звене полимера.

Сравнение УФ-спектров соответствующих полибензоксазолов и 2,2′-дифенил-6,6′-дибензоксазола показывает наличие ярко выраженного сопряжения в полибензоксазоле II*а*, что, по-видимому, связано с возможностью существования в этом полимере, помимо n — π-сопряжения, также π — π-сопряжения.

Определение плотностей поли-*о*-оксиамидов методом градиентных труб показало, что плотность полимеров увеличивается в следующем порядке: I*в* < I*б* < I*а*.

Исходя из этих результатов, понятна меньшая способность поли-*о*-оксиамида I*а* к циклизации по сравнению с поли-*о*-оксиамидом I*б*, поскольку различие в гибкости цепей этих полимеров, по-видимому, связано в первую очередь с изменением степени сопряжения в них и плотности упаковки. В случае поли-*о*-оксиамида I*в* наличие эфирной связи, характеризующейся относительно небольшой величиной потенциального барьера вращения, приводит к значительному увеличению гибкости полимерной цепи и способности к циклизации.

Таким образом, уменьшение гибкости цепей поли-*о*-оксиамидов в результате изменения химического строения, так же как и в результате частичной циклизации, одновременно увеличивает величину энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции циклизации (табл. 1). Однако и в этом случае влияние изменения энергии активации на процесс более значительно, чем влияние предэкспоненциального множителя.

Таблица 3

Логарифмическая вязкость исходных поли-*о*-оксиамидов и продуктов их циклизации

Поли-*о*-оксиамид	Температура циклизации, °С	Продолжительность циклизации, мин.	Степень циклизации, %	Логарифмическая вязкость	
				исходная	конечная
I*б*	256	130	58	1,05	0,77
	269	210	62	1,05	0,7
	293	120	86	1,0	0,71
	299	200	89	1,05	0,86
	317	140	100	1,05	1,01
	350	30	100	1,0	1,03
	350	240	100	1,0	2,2
I*в*	240	115	56	1,0	0,84
	260	130	77	1,0	1,01
	270	140	86	1,0	1,12
	286	150	95	1,0	1,18

Важным вопросом при термической циклодегидратации является изменение молекулярного веса, поскольку величина молекулярного веса во многом определяет механические свойства получающихся полибензоксазолов. В настоящее время нет данных о зависимости между молекулярным весом и характеристической вязкостью растворов полимеров такого рода. Поэтому изучение изменения молекулярного веса полимеров в процессе циклизации мы проводили путем определения логарифмической вязкости растворов в концентрированной серной кислоте. Результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что η_{lg} при циклизации сначала падает по сравнению с η_{lg} исходного поли-*о*-оксиамида и затем постепенно с увеличением степени циклизации достигает исходного значения и даже превышает его. Если учесть, что при циклизации происходит резкое увеличение жесткости цепей вследствие уменьшения количества связей, способных к внутреннему вращению, а полимеры с более жесткими цепями должны обладать большей вязкостью растворов, то можно сделать вывод, что в процессе циклодегидратации происходит деструкция цепей в результате гидролиза амидных связей. Это особенно заметно в начальных стадиях процесса. С увеличением степени циклизации уменьшение вязкости в результате падения молекулярного веса, по-видимому, начинает компенсироваться увеличением жесткости макромолекул. При этом возможны и реакции конденсации между концевыми группами, что приводит к увеличению молекулярного веса полимера и, следовательно, вязкости растворов полимеров. Такое увеличение вязкости было отмечено нами при длительном прогреве полибензоксазола II*б*, η_{lg} которого за 3,5 часа при 350° увеличилась от 1,03 до 2,2 (табл. 3). Более высокие температуры и увеличение продолжительности прогрева вызывают одновременное увеличение η_{lg} и появление гель-фракции.

Выводы

1. Исследована кинетика термической циклодегидратации ароматических поли-*о*-оксиамидов в полибензоксазолы. Обсуждается влияние химического строения и физического состояния исходных поли-*о*-оксиамидов

на скорость циклизации, энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции.

2. Исследовано изменение молекулярного веса в процессе циклизации. Найдено, что при средних степенях циклизации наблюдается понижение вязкости растворов полимеров; с ростом степени циклизации вязкость может возрастать до первоначальных значений. При достаточно высоких температурах может иметь место конденсация макромолекул, приводящая к значительному увеличению молекулярного веса полимера.

3. Сняты и обсуждены УФ-спектры поли-*о*-оксиамидов, соответствующих полибензоксазолов и модельных соединений.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kubota, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.
2. В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
3. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 272, 1966.

KINETICS OF THERMAL CYCLEDEHYDRATION OF AROMATIC POLY-*o*-OXIAMIDES INTO POLYBENZOXAZOLES

I. E. Kardash, A. Ya. Ardashnikov, V. S. Yakubovich, G. I. Braz, A. Ya. Yakubovich, A. N. Pravednikov

Summary

On kinetic study of thermal cyclodehydration of poly(3,3′-dioxi-4,4′-(terephtalamido)diphenyl (I*a*), poly-(3,3′-dioxi-4,4′-(isophtalylamido)diphenyl) (I*b*) and poly-(3,3′-dihydroxy-4,4′-(*p*,*p*-diphenyloxidedicarboxamido)diphenyl) (I*c*) into corresponding polybenzoxazoles it was shown that the rate of the reaction increases in the series I*a* < < I*b* < I*c*. The decrease in the flexibility of the chain of poly-*o*-hydroxyamide which results from the modification of the chemical structure, brings about the increase in activation energy of the reaction and the Arrhenius exponent factor. The similar influense is observed in the changing of the chain flexibility in the course of cyclization. Molecular weight study during cyclization shows that there occures hydrolysis of amide bonds and condensation of the macromolecules.