

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

1970

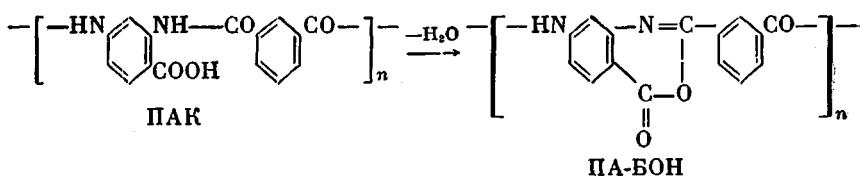
№ 11

УДК 541.64:678.652

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-*o*-КАРБОКСИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

*B. Н. Одноралова, Г. И. Кудрявцев, М. В. Шаблыгин,
Т. Б. Богомолова*

В предыдущем сообщении [1] описан синтез поли-*o*-карбокси-*m*-фениленизофталамида (ПАК) и показана возможность превращения его в полиамидбензоксазинон (ПА-БОН) путем осуществления реакции циклодегидратации. Эту реакцию



ПАК можно проводить тремя способами: химическим, термическим и смешанным (последовательным применением химического и термического методов). Поскольку термическая стойкость полигетероциклов зависит от степени завершенности реакции, а физико-механические характеристики изделий (пленок, волокон), подвергающихся циклодегидратации, еще и от молекулярного веса полимера, необходимо было перечисленные выше способы циклизации оценить с этих точек зрения. Целью данной работы является выбор лучшего метода циклизации ПАК на основании исследования кинетики реакции и изменения вязкости полимеров, полученных различными методами.

Экспериментальная часть

ПАК [1], полученный осаждением реакционного раствора в воду, отмывали до отрицательной реакции на Cl^- и высушивали в вакууме 3 мм над P_2O_5 , при 100° . Из раствора ПАК в диметилакетамиде (DMAA) по сухому методу при 60° готовили пленки толщиной 9–13 μm , которые высушивали в вакууме над P_2O_5 , 30 час. при 100° . Содержание воды в такой пленке от 0 до 0,029%, $\eta_{\text{пл}} 1,34$. По своему фазовому состоянию пленки аморфны, слабо ориентированы.

Термическую циклодегидратацию проводили путем нагревания пленок в вакууме 1 мм при 200, 250, 280 и 300° .

Химическая циклодегидратация. 1 г пленки погружали на определенное время в 1200 мл раствора, состоящего из 50 об. % уксусного ангидрида и 50 об. % пиридина, после чего отжимали и промывали ледяной водой до исчезновения запаха пиридина. Пленки, предназначенные для титрования, промывали в ледяной воде сутки, сушили при комнатной температуре и при 100° в вакууме 3 мм над P_2O_5 в течение 20 час.

Смешанная циклодегидратация. Пленки, обработанные смесью уксусного ангидрида и пиридина, после отмычки и сушки подвергали нагреванию в вакууме 1 мм при 200, 250 и 280°.

Кинетику циклизации изучали с помощью метода ИК-спектроскопии, для чего применяли прибор UR-10. В спектре полиамидбензоксазинона наиболее характерной является полоса поглощения с частотой 1765 см^{-1} (рис. 1), которая, судя по данным

[1–3], отвечает валентным колебаниям группы $C=O$ в бензоксазиновом цикле. С развитием процесса циклизации наблюдается увеличение интенсивности этой полосы. Выбор этой полосы поглощения основан на том, что она является наиболее интенсивной по сравнению с другими полосами поглощения, отвечающими колебаниям молекулярных группировок в бензоксазиновом цикле, а также мало перекрываеться другими полосами поглощения полимера. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса поглощения с частотой в области 1420 см^{-1} , интенсивность которой мало меняется с увеличением степени циклодегидратации. Возможное изменение коэффициента поглощения полосы с частотой в области 1765 см^{-1} , связанное с изме-

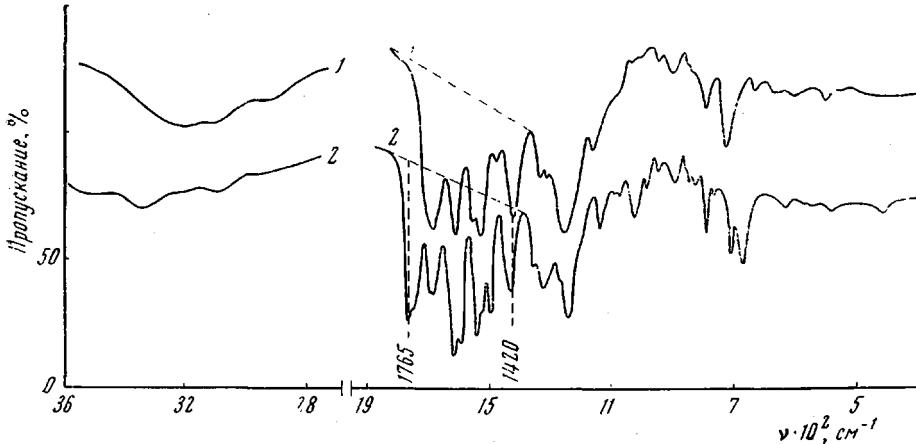


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПАК (1) и ПА-БОН (2)

нением в процессе циклизации характера и величины водородных связей, не является значительным и его можно учесть. Для количественной оценки спектроскопических данных было проведено параллельное определение степени циклизации методом ИК-спектроскопии и титрованием COOH-групп на нескольких образцах пленок с различным содержанием циклов. Для этих определений использовали пленки, циклизованные химическим или смешанным способами. Титрование проводили в токе сухого аргона при перемешивании в присутствии универсального индикатора. Пленки, содержащие 0–75% циклов, растворяли в N-метилпирролидоне (МП); пленки, содержащие 75–93% циклов, растворяли в МП с добавкой LiCl. Титрантом

Изменение начальных скоростей циклизации в зависимости от способа проведения реакции и температуры

Способ циклизации	$T, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{абс}}, \%/\text{сек.}$	Способ циклизации	$T, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{абс}}, \%/\text{сек.}$
Термический	200	0,0188	Химический	20	0,0133
	250	0,0695		40	0,0458
	280	0,1388		80	0,4600
	300	0,2080			

является 0,05 н. NaOH в этиленгликоле. На основании полученных данных строили градиуровочную кривую (рис. 2). По оси абсцисс отложено отношение интенсивности полос поглощения «аналитической» (1760 см^{-1}) и «внутреннего стандарта» (1420 см^{-1}), а по оси ординат — соответствующий этому отношению процент превращения, определенный из данных титрования. Необходимо отметить, что даже при 100%-ном превращении полимер будет содержать 50% амидных связей.

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены кинетические кривые процесса термической циклизации ПАК. Характерной особенностью этого процесса является то, что каждой температуре соответствует предельная степень циклизации. Этот предел тем больше, чем выше температура реакции. Так, если при

200° максимально достижимая степень превращения составляет 30%, то при 300° — 70%. По мере увеличения степени превращения скорость реакции падают в большей степени, чем это обусловлено изменением концентрации реагирующих веществ. На рис. 4 показано изменение скоростей реакции с увеличением степени циклизации для всех исследованных температур. Значительное уменьшение скорости реакции, приводящее

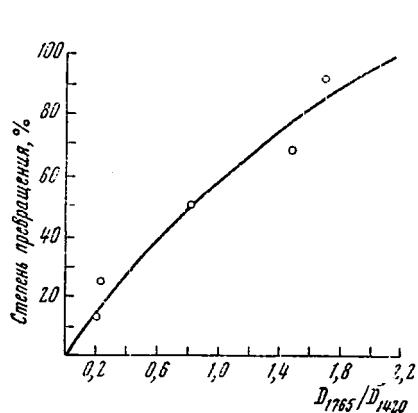


Рис. 2

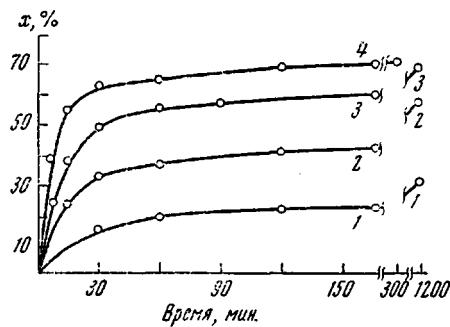


Рис. 3

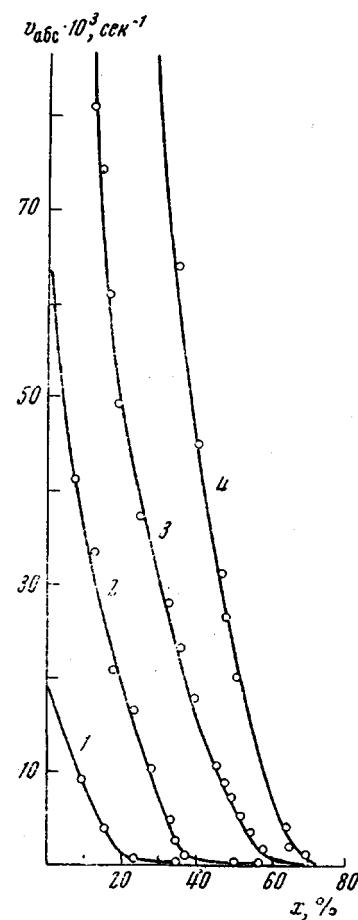


Рис. 4

Рис. 2. Градуировочная кривая для определения степени циклизации

Рис. 3. Зависимость степени превращения x от времени при термическом способе циклизации:

1 — 200, 2 — 250, 3 — 280, 4 — 300°

Рис. 4. Зависимость абсолютной скорости термической циклизации (v_{abc}) от степени превращения: 1 — 200, 2 — 250, 3 — 280, 4 — 300°

фактически к ее прекращению при определенной степени циклизации, сопровождается резким увеличением энергии активации (с 13 ккал/моль для степени циклизации 15% до 55 ккал/моль при 55%-ном превращении). Энергию активации определяли из графика зависимости $\lg v_{abc}$ от $1/T$ для различных степеней циклизации (рис. 5, 6).

Изменение величины энергии активации, также как и предельный характер процесса нельзя объяснить фазовыми превращениями пленок, так как рентгенограммы их не меняются. По-видимому, это связано с конформационными изменениями макроцепи в процессе циклизации, что приводит к стерическим затруднениям и изоляции реакционных центров,

подобно тому как было установлено для целого ряда реакций в цепях полимеров [4].

Поскольку методом термической циклизации удается зацикловать ПАК не более, чем на 74% (1 час, 320°, 1 мм), нами была исследована кинетика химической циклизации. На рис. 5, а представлены кинетические кривые при 20, 40 и 80°. Скорости химической циклизации при 20 и 40° значительно ниже скорости термической (таблица).

Как видно из таблицы и рис. 6, а, значительное увеличение скорости наблюдается при 80°. При этой температуре в короткий срок (60–90 мин.) можно достигнуть 90–93% превращения*, в то время как при 20° для достижения 90%-ного превращения требуется 72 часа.

Химическая циклизация до определенных степеней превращения хорошо описывается уравнением реакции первого порядка (рис. 6, б).

Используя эти данные, мы рассчитали энергии активации и предэкспоненциальные множители для разных степеней циклизации. Данные, представленные на рис. 7, показывают, что в противоположность термической циклизации энергия активации и предэкспонента для химической циклизации изменяются незначительно. По-видимому, относительно низкие температуры реакции химической циклизации не вызывают значительных конформационных изменений, и реакцию можно провести более полно (на 90–93%).

Недостатком химической циклизации является длительность процесса (3 суток), поэтому был опробован режим смешанной циклизации. Кинетические кривые для этого способа представлены на рис. 8. Начальные точки кривых

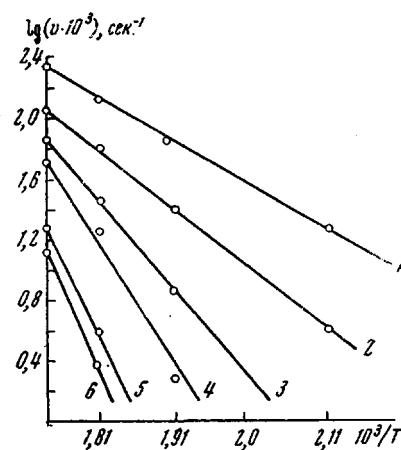


Рис. 5. Зависимость $\lg v - 1/T$:
1 — при начальной скорости и
при различных степенях превра-
щения, 2 — 15, 3 — 30, 4 — 37,5,
5 — 52,5, 6 — 55%

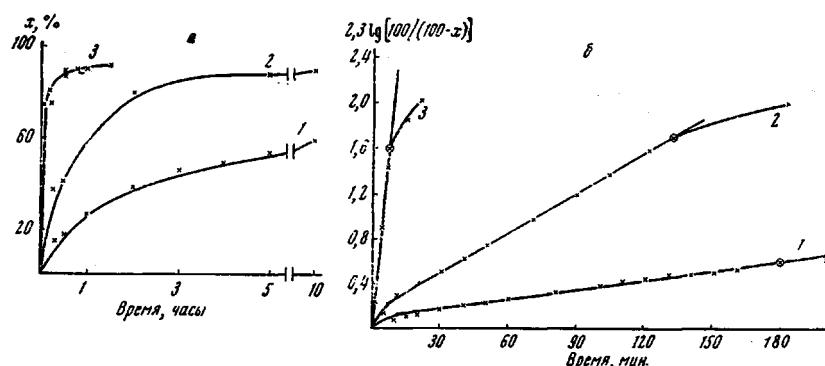


Рис. 6. Зависимость степени химической циклизации (а) и зависимость $2,3 \lg 100 / 100 - x$ (б) от времени при 20 (1); 40 (2) и 80° (3)

соответствуют степеням превращения, полученным после предварительной химической циклизации. На рис. 9 показано изменение скорости при различной степени циклизации для смешанного и термического способов. Как видно, одной и той же степени превращения при термическом и сме-

* О недостатках способа циклизации при 80° будет сказано ниже.

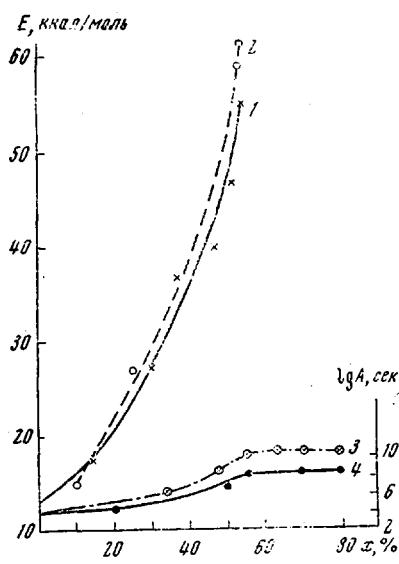


Рис. 7. Изменение энергии активации и $\lg A$ со степенью превращения для разных способов циклизации:

1 — термический; 2 — смешанный;
3 — химический; 4 — $\lg A$ при химическом способе

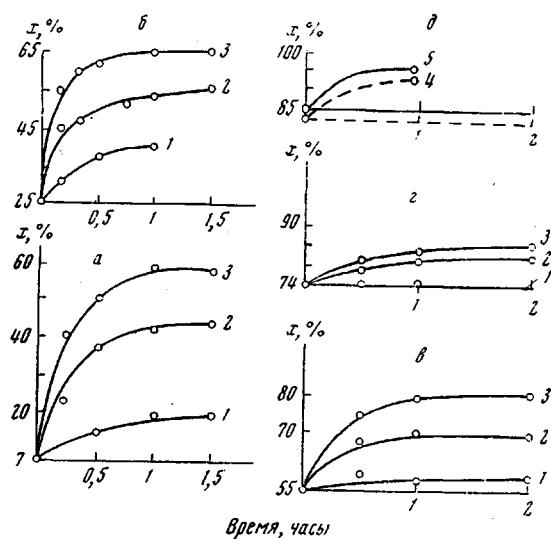


Рис. 8. Кинетические кривые для смешанного способа циклизации: при 200 (1), 250 (2); 280 (3), 300 (4) и 320° (5). Начальные точки кривых соответствуют степеням превращения, полученным после предварительной химической циклизации: 7 (a); 25 (b); 55 (e); 74 (e) 83 (•) и 85 (○) % (g)

шанном способах циклизации соответствуют примерно равные значения энергии активации, но разные абсолютные скорости реакции. Так, если

при термической циклизации (280°) после 55% превращения реакция практически прекращается, то при смешанном способе пленка, зацикллизованная под действием химического агента на 55% путем прогревания в течение одного часа при 280°, может быть доведена до степени превращения 80%.

Таким образом, смешанный способ имеет преимущества перед термическим в увеличении степени превращения и перед химическим в ускорении достижения высоких степеней превращения.

Очень важным при определении метода циклизации является вопрос о том, как изменяется вязкость полимера во время проведения этой реакции. Измерение логарифмической вязкости растворов полимеров проводили в концентрированной серной кислоте. На рис. 10 показано изменение $\eta_{\text{сп}}$ в зависимости от степени превращения для всех методов проведения реакции. Из рис. 10 видно, что циклизация во всех случаях сопровождается уменьшением вязкости. Изменение вязкости зависит от способа проведения процесса. Больше всего падает вязкость

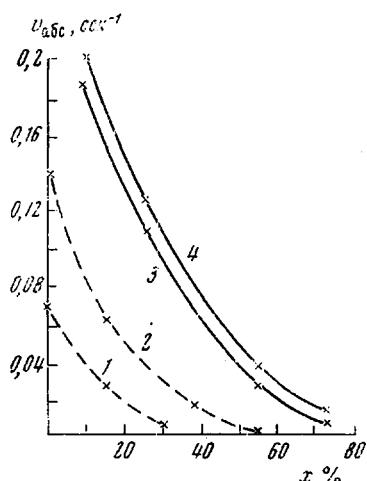


Рис. 9. Зависимость абсолютной скорости реакции от степени циклизации при термическом (1, 2) и смешанном (3, 4) способах циклизации (1, 3 — 250; 2, 4 — 280°)

при термическом способе. Уменьшение вязкости происходит в первые моменты нагревания и совпадает с быстрым увеличением содержания циклов; вблизи «пределных» точек вязкость слегка увеличивается, после

чего остается неизменной даже при длительном нагревании. При химическом методе циклизации наиболее выгодной является температура 20°, так как при этой температуре происходит незначительное уменьшение вязкости.

Другим фактором, определяющим режим циклизации, является гидролитическая стойкость ПА-БОН. Было установлено, что пленки, зациклизованные химическим или термическим способами при температуре не выше 300°, не устойчивы к действию горячей воды и разбавленной щелочи. Под действием этих агентов наблюдается процесс раскрытия циклов, который иногда достигает 75 %. Пленки, прогретые в вакууме при остаточном давлении 2 мм при 320 или 350°, частично (320°) или полностью

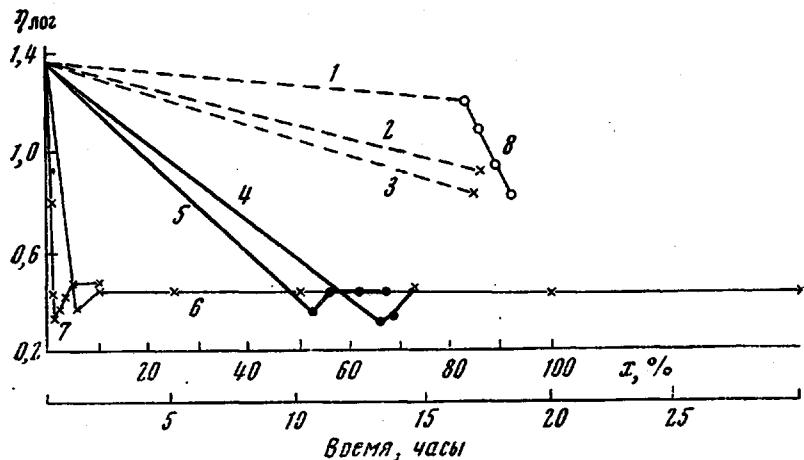


Рис. 10. Изменение вязкости в зависимости от времени и степени превращения при различных способах циклизации:

1—3 — химический при 20 (1), 40 (2) и 80° (3); 4, 5 — термический в зависимости от степени циклизации при 320 (4) и 280° (5); 6, 7 — термический в зависимости от времени реакции; 8 — смешанный при 300°

(350°) теряют растворимость в конц. H₂SO₄ и становятся устойчивыми к действию гидролитических агентов. По данным рентгенографического исследования пленки, прогретые при 320—350°, остаются аморфными. Потеря растворимости этих пленок может указывать или на наличие «шивок», или на какое-то уплотнение структур, которые затрудняют проникновение химических агентов и тем самым повышают гидролитическую стойкость полiamидбензоксазиона.

Сопоставляя все полученные данные о полноте протекания реакции, изменения вязкости и гидролитической устойчивости, можно заключить, что режим смешанной циклизации является лучшим методом проведения процесса циклодегидратации.

Выводы

1. Исследована кинетика циклодегидратации поли-*o*-карбокси-*m*-фениленизофталамида тремя способами: химическим, термическим и смешанным (последовательное применение химического и термического методов).

2. Показано, что наибольшей степени превращения полиамидокислоты в полiamидбензоксазион можно достичнуть химическим или смешанным способами.

3. Установлена зависимость вязкости полiamидбензоксазиона от способа проведения циклодегидратации полiamидокислоты; определена гидролитическая стойкость полiamидбензоксазионов, полученных различными способами циклизации.

**4. Показано, что смешанный способ является наиболее выгодным про-
цессом циклодегидратации поли-*o*-карбокси-*m*-фениленизофталамида.**

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 VIII 1969

Литература

1. Г. И. Кудрявцев, В. Н. Одноралова, Т. В. Богомолова, М. В. Шаблы-
гин, Высокомолек. соед., **B10**, 295, 1968.
 2. N. Yoda, M. Kurihara, K. Jueda, Sh. Tohyama, R. Nakanishi, J. Po-
lymer Sci., **B4**, 551, 1966.
 3. R. Salle, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Compt. rend., **C267**, 4243, 1968.
 4. G. Smets, Angew. Chemie, **74**, 337, 1962; F. Glawis, J. Polymer Sci., **36**, 547, 1959;
H. Morawets, P. Zimmering, J. Phys. Chem., **58**, 753, 1954.
-

CYCLODEHYDRATION OF POLY-*o*-CARBOXY-*m*-PHENYLENEISOPHTALIMIDE

*V. N. Odnoralova, G. I. Kudryavtsev, M. V. Shablygin,
T. B. Bogomolova*

Summary

Kinetics of cyclodehydration of poly-*o*-carboxyl-*m*-phenyleneisophthalimide (PAC-1) have been studied at 200–300°C by means of thermal technique. Each temperature corresponds to the limit degree of cyclization. The activation energy is changed from 13 to 55 kcal/mole with the conversion. The chemical cyclization is described by the first order equation and proceeds to 93% conversion. Its disadvantage is high duration of the process. Combination of the maximum completion with the high rate is achieved by combination of the chemical treatment with following thermal curing. At first the both types of the cyclization cause drop of the polymer viscosity with following stabilization. The obtained cyclic polymers are hydrolytically unstable, but heating to 320°C gives rise to the chemically stable polyamidbenzoxazinon.
