

УДК 541.64:542.952 / 954

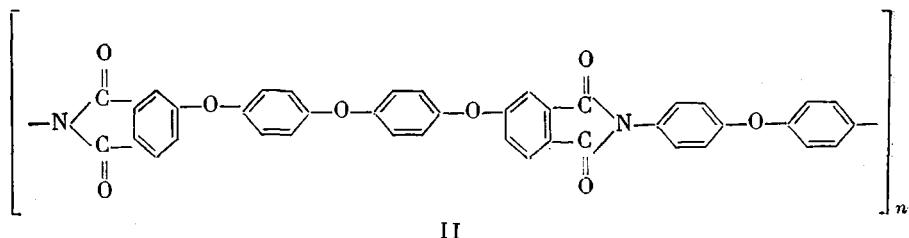
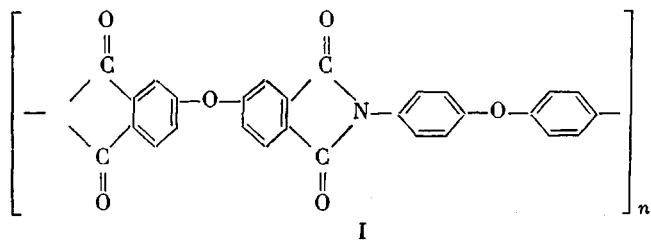
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИИМИДОВ*Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский*

При образовании полииимидов, когда циклизация термообработкой проводится в конденсированной фазе, константа скорости циклизации уменьшается при увеличении степени превращения [1, 2]. Эта особенность характерна и для реакций образования других полимеров циклической структуры — полииимидацопирролонов [3], полиоксадиазолов [4], полибензоксазолов [5] и др.

Высказаны предположения, что падение константы скорости циклизации может быть связано с удалением остатков растворителя [2], постепенным исчерпанием наиболее активных реакционных группировок [1], изменением подвижности цепей [1, 5, 6] и т. д. Однако эти положения не получили экспериментального подтверждения.

Результаты настоящей работы позволяют, на наш взгляд, высказать более определенную точку зрения на причину указанного явления.

Нами изучена кинетика образования из соответствующих полииамидокислот двух полииимидов следующей структуры:



Кинетические кривые циклизации полимера I, представленные в координатах $\lg \frac{1}{1-i}$ — время (i — степень циклизации) (рис. 1), только

в самом грубом приближении можно представить отрезками двух прямых [2]. Это отвечает реакции первого порядка и двум постоянным константам скорости. Форма кривых на рис. 1 показывает, что константа скорости

циклизации изменяется (убывает) в течение всего времени опыта, начиная с самых малых степеней превращения. Аналогичные результаты получены и для полимера II. Непосредственные зависимости констант скорости k от степени i циклизации (считая ее реакцией первого порядка)

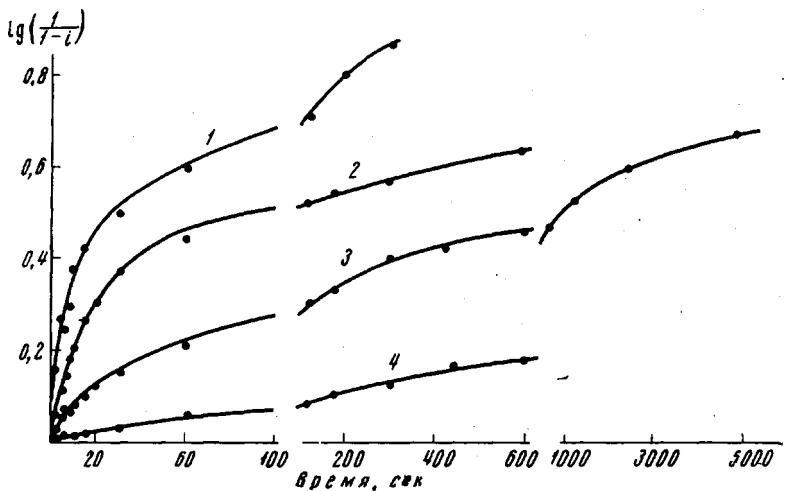


Рис. 1. Кинетические кривые циклизации полииамида I при различных температурах:

1 — 200, 2 — 180, 3 — 160, 4 — 150°

для полимера I представлены на рис. 2. В первом приближении зависимость k от i можно описать линейным уравнением $k = k_0 - ai$. Начальному значению константы k_0 отвечает энергия активации ≈ 25 ккал/моль. Величину $i^* = k_0 / a$ можно определить как «предельную» для данной температуры степень превращения. При $i \approx i^*$ наблюдается перелом зависимости $k = f(i)$, в области $i > i^*$ константы скорости имеют весьма низкие значения. Оказывается, что величину i^* можно связать с физическими характеристиками данной полимерной системы.

В [7] была разработана и опробована методика определения термомеханических свойств чистых и частично зациклизованных полииаминоокислот (ПАК), а также других полимеров, структура которых при нагревании может изменяться. Было показано, что температура размягчения T_p для чистых ПАК находится в диапазоне 120—170° в зависимости от строения полимера, содержания в нем растворителя и, возможно, некоторых других факторов. Частично зациклизованные ПАК размягчаются при более высоких температурах. Отсюда следует, что ПАК, нагретая в кинетических опытах до некоторой постоянной температуры, (большей T_p), циклизуется вначале в размягченном состоянии. При возрастании степени циклизации температура размягчения системы увеличивается и по достижении некоторого значения

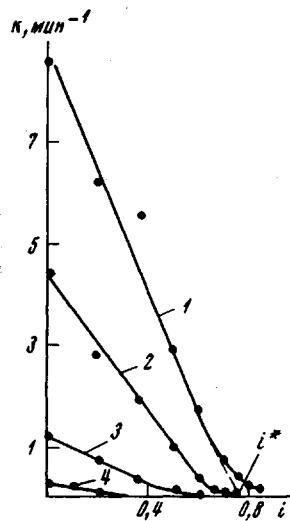


Рис. 2. Зависимость константы скорости циклизации полииамида I от степени циклизации при различных температурах:

1 — 200, 2 — 180, 3 — 160,
4 — 150°

i становится больше температуры опыта. После этого циклизация проходит в полимере, находящемся уже в твердом состоянии.

Можно полагать, что именно с изменением физического состояния полимерной системы (постепенным ее затвердеванием) связано уменьшение скорости циклизации.

Это отчетливо подтверждается диаграммами, представленными на рис. 3. Кривые $T_p = f(i)$ разграничивают области размягченного и твердого (застеклованного) состояния. Здесь же приведены конечные участ-

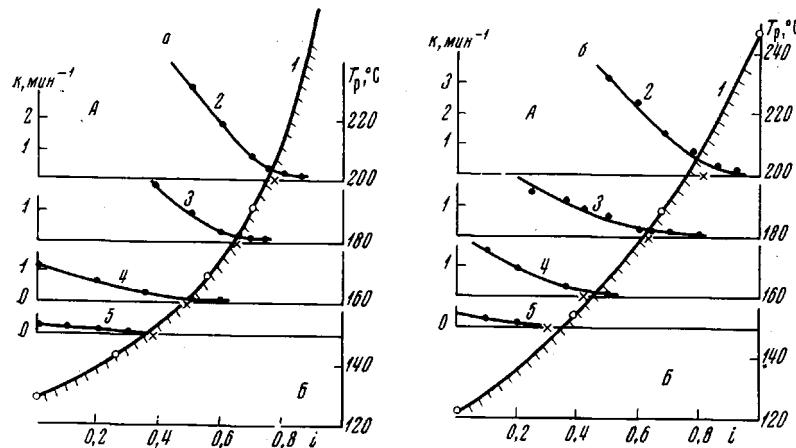


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения (1) и констант скорости циклизации от степени завершенности циклизации полиимида I (а) и II (б) при 200 (2), 180 (3), 160 (4) и 150° (5). Значками \times отмечены степени циклизации, отвечающие значениям i^* при данной температуре опыта. А — размягченное состояние (область выше кривой 1), Б — застеклованное состояние (область ниже кривой 1)

ки зависимостей констант скорости от степени превращения для разных температур опыта. Размягченному состоянию отвечают большие значения скоростей, застеклованному — меньшие. Перегиб кривой $k = f(i)$ приходится на границу между этими двумя состояниями. Предельные значения степени имидизации укладываются на кривую $T_p = f(i)$.

Таким образом, скорость циклизации — реакции внутримолекулярной — оказывается зависящей от агрегатного состояния вещества. В данном случае это, видимо, связано с тем, что циклы образуются в полимерных цепях. Каждый акт циклообразования должен сопровождаться уменьшением длины мономерного звена* и соответственным смещением ближайших участков цепи относительно соседних молекул.

Отсюда следует, что скорость циклизации непосредственно связана с подвижностью полимерных цепей. В жесткой застеклованной системе «проскальзывание» цепей затруднено; поэтому константа скорости циклизации мала. В размягченном состоянии, а тем более в растворах [8], подвижность цепей велика, и константы скорости имеют более высокие значения.

Диаграммы на рис. 3 наглядно доказывают необходимость значительного повышения температуры для достижения высоких степеней циклизации при проведении ее в твердой фазе. Очевидно, что в тех случаях, когда нет уверенности в полном завершении циклизации в приемлемом диапазоне температур, введение пластификатора или другие меры, приводящие к увеличению подвижности макроцепей, также могут дать положительный эффект.

* Грубая оценка показывает, что расстояние от атома азота до центра ароматического цикла диангидридной компоненты в имидной форме ~ на 10% меньше, чем в амидокислотной. Не случайно циклизация в конденсированной фазе сопровождается усадкой.

Экспериментальная часть

Пленки ПАК толщиной 3—5 μ отливали из концентрированных растворов в диметилформамиде, высушивали при комнатной температуре, снимали со стеклянной подложки, переносили на слюдяную пластинку толщиной 12—15 μ и размером $60 \times 15 \text{ mm}^2$. Образец подвергали термообработке заданное время при фиксированной температуре, после чего регистрировали его спектр на спектрофотометре UR-20 в области $1300—2000 \text{ cm}^{-1}$, где слюда при указанных толщинах имеет достаточную оптическую прозрачность.

При регистрации ИК-спектра в сравнительный канал спектрофотометра помещали аналогичную пластинку с наклеенной на нее пленкой полиамидокислоты. Наблюдение за ходом циклизации вели по изменению интенсивности полосы 1380 cm^{-1} . Степень циклизации i определяли как отношение $i = D/D_{300}$, где D — оптическая плотность полосы после данной термообработки, а D_{300} — после термообработки той же пленки при 300° в течение 15 мин. Условно принимали, что после такой термообработки циклизация завершается полностью ($i = 1$). При термообработке слюдяную пластинку с нанесенным на нее образцом быстро опускали на металлическое дно термокамеры, предварительно нагретой до заданной температуры.

Наименьшая длительность термообработки составляла 2 сек. Для оценки точности определения малых времен нагревания были проведены два параллельных опыта на идентичных пленках полимера I. В одном случае спектры регистрировали через 10 и 20 сек. прогревания при 170° , во втором — через 2, 4, 6, 8, 10 и 20 сек. Как видно из рис. 4, оба опыта дали практически одинаковые результаты. Переходные процессы, связанные с установлением температуры в образце, можно было не учитывать даже при самых малых временах прогревания.

Температуру размягчения чистых и частично зациклизованных ПАК определяли на пленках толщиной 15—20 μ по термомеханическим кривым методом, описанным в работе [7], при нагрузках $\sim 15—20 \text{ кГ/см}^2$. Степень циклизации в данной серии опытов определяли по полосам 1780 и 720 cm^{-1} как среднюю величину. Полоса 1380 cm^{-1} для таких толстых пленок не могла быть использована ввиду ее чрезвычайно высокой интенсивности.

Выводы

1. При образовании полимидов в твердой фазе происходит не ступенчатое, а непрерывное уменьшение константы скорости циклизации.

2. Падение константы скорости образования имидных циклов обусловлено уменьшением подвижности полимерной системы в ходе реакции.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адро́ва, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
- J. A. Kreuz, A. L. Endgey, F. R. Gay, C. E. Sgroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
- Э. Н. Телешов, Н. Е. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
- В. В. Коршак, Б. В. Локшин, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагин, Высокомолек. соед., A11, 2077, 1969.
- И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
- Н. А. Адро́ва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 45.

7. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Сб. докладов XV научной конференции Института высокомолекулярных соединений АН СССР, 1967.
8. W. Wrasinglo, R. Hargenrother, H. Levine, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
-

ON SOME PECULIARITIES OF THE KINETICS OF FORMATION OF POLYIMIDES

L. A. Laius, M. I. Bessonov, F. S. Florinskii

Summary

The reasons of the decrease in the rate constant of the dehydrocyclization reaction of polyamidoacids during their conversion to polyimides are considered. This phenomenon is shown to be due to the decrease in the mobility of macromolecules and to gradual hardening of the polymer system in the course of reaction.
