

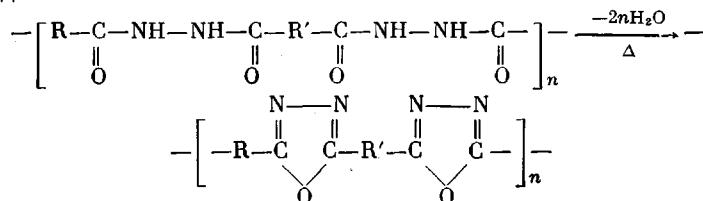
УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ
ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИГИДРАЗИДОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ*В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина*

Реакция внутримолекулярной твердофазной полициклизации (полициклизация) является новым, очень интересным и практически важным видом поликонденсации, с помощью которой можно получать тепло-, радиационно- и термостойкие полимеры путем проведения ее непосредственно на полимерном материале (пленках, волокнах и т. д.) [1–6].

Механизм и кинетика полициклизации изучены пока недостаточно. Это обусловлено спецификой твердофазных превращений, проявляющихся в диффузионном характере отвода продуктов реакции, и особенностями изменения структуры полимера в процессе реакции: конформации полимерной цепи, плотности упаковки, характера надмолекулярных образований, степени взаимной упорядоченности полимерных цепей. Все эти факторы влияют на скорость протекания процесса, осложняя исследование чисто экспериментальными трудностями.

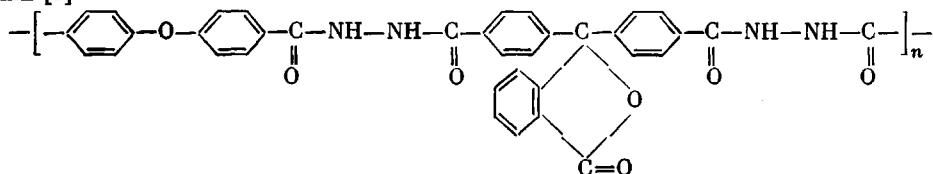
Настоящая работа посвящена изучению основных кинетических закономерностей твердофазной полициклизации полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы



Мы остановились на изучении именно этой реакции твердофазной полициклизации, так как, во-первых, она не осложнена побочными процессами, что позволяет с достаточной достоверностью выяснить ее механизм и кинетику, во-вторых, реакция протекает с низкими скоростями, что облегчает экспериментальную задачу наблюдения за ее ходом [6, 7].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран полигидразид, полученный поликонденсацией дигидразида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты с дихлорангидрилом 4',4''-дифенилфталидикарбоновой кислоты, взятых в эквимолярном соотношении [8]



Приведенная вязкость η_{sp} раствора полимера в диметилапетамиде составляла 1,26 д.л./г. Выбор именно этого полимера обусловлен следующими причинами: во-первых, полимер является аморфным как на стадии полигидразида, так и на стадии полиоксадиазола, и реакция полициклизации не осложняется кристаллизационными эффектами; во-вторых, полигидразид хорошо растворим в таких растворителях, как диметилапетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид, трикрезол и некоторых других; поли-1,3,4-оксадиазол растворим в трикрезоле и смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1), что позволяет получать растворы полимера на всех стадиях процесса внутримолекулярной циклизации и тем самым облегчает наблюдение за

изменением его характеристической вязкости $[\eta]$ в процессе реакции, в-третьих, полигидразид и полученный из него поли-1,3,4-оксадиазол характеризуются значительной разностью в температуре стеклования T_c , что может являться косвенным критерием изменения гибкости полимерных цепей.

Кинетику поликлизации исследовали в изотермических условиях (точность терmostатирования составляла $\pm 1^\circ$). Образцы в виде тонких пленок полигидразида ($5-10 \text{ мк}$) прогревали в вакууме в диапазоне $240-340^\circ$. Проведенные исследования на таких тонких пленках позволили свести к минимуму влияние диффузионных процессов, обусловленных отводом выделяющейся воды.

Для устранения возможности протекания побочных реакций в процессе поликлизации производили тщательную очистку полигидразида от остатков растворителя, низкомолекулярных примесей и олигомеров экстракцией полимера этанолом в течение 50 час. Затем исходный полигидразид высушивали до постоянного веса в вакууме при $180-200^\circ$. Полимер считали очищенным, если в хроматограмме выделяющихся продуктов реакции отсутствовали пики от органических примесей.

Контроль за ходом превращения полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы осуществляли с помощью ИК-спектроскопии, изотермического гравиметрического анализа и хроматографии.

Для исследования кинетики процесса с помощью ИК-спектроскопии была выбрана полоса валентных колебаний NH-групп полигидразида в области $3200-3300 \text{ см}^{-1}$. Вследствие того, что эта полоса имеет широкую размытую форму из-за эффективного влияния водородных связей и за счет наложения полосы валентных колебаний CH-групп в области 3000 см^{-1} , при расчете использовали величину суммарного изменения интегрального поглощения $A_{\text{CH}+\text{NH}}$, рассчитанную по методу Вильсона и Уэлса. Вклад колебания CH-групп определяли измерением интегрального поглощения полосы 3000 см^{-1} для поли-1,3,4-оксадиазола. Разработанная нами ранее методика [9] позволяет оценивать изменения в степени превращения для данного процесса с точностью $\pm 3,5\%$.

Изотермический гравиметрический анализ проводили на термовесах типа Мак-Бена в высоком вакууме, рассчитывая кинетику по изменению веса исходного полигидразида за счет выделяющейся при циклизации воды. Точность методики лимитировалась чувствительностью кварцевой спираль и составляла $\pm 0,5\%$. Возможность протекания побочных процессов контролировали методом газожидкостной хроматографии. Во всех выбранных режимах поликлизации в хроматограммах выделяющихся продуктов реакции отсутствовали пики от органических примесей.

Помимо этих методов, нами была предпринята попытка применить для исследования кинетики метод газовыделения [10], основанный на измерении с помощью манометра Бурдона давления паров воды, выделяющейся во время реакции в замкнутом объеме. Однако применение его к исследованию данных превращений оказалось невозможным из-за осложнения реакции всевозможными побочными процессами, вызванными специфическими условиями поведения реакции в замкнутом объеме. Вследствие этого наблюдалось падение $\eta_{\text{пп}}$ почти в 2 раза за 6 час. реакции, формальное двукратное увеличение скорости процесса и присутствие в хроматограмме выделяющихся продуктов реакции набора пиков от летучих органических веществ.

Обсуждение результатов

Указанными выше методами нами были получены кинетические кривые $P = f(\tau)$ исследуемого процесса (рис. 1, а), где P — степень превращения полигидразида в поли-1,3,4-оксадиазол, %, τ — время, часы.

Поскольку превращение преполимера в циклический полимер мономолекулярно, во всех работах априори постулировали, что реакция идет по первому порядку. В ряде работ полученная кривая в полулогарифмических координатах $\lg c_0 / c_\tau$ — τ интерполируется двумя ломаными прямыми [9, 11, 12].

Такой вид кривой объясняют протеканием реакции в две стадии — быструю и медленную, причем стадия медленной реакции характеризуется несколько меньшими значениями энергии активации и меньшей величиной константы скорости k . Последнюю авторы определяют по тангенсу угла наклона второго отрезка прямой, не выходящей из начала координат. Такая обработка экспериментальных данных, хотя и удобна своей простотой, но недостаточно корректна, не обоснована физически (при времени, равном нулю, на второй стадии уже есть конечная скорость) и не описывается непрерывной функцией. Единство всего процесса отчетливо видно, если выделить зависимости k от P , выразив ее в координатах $\lg k - P$ (рис. 1, б); k рассчитывали, исходя из закономерностей реак-

ции первого порядка. Из данных рис. 2 следует, что величина k монотонно убывает с возрастанием степени циклизации. Следовательно, по мере протекания реакции происходит как бы «самоингибирование» реакции.

Можно было бы предположить, что наблюдаемое уменьшение связано с диффузионным характером процесса перехода зоны реакции с поверхности в толщу образца и отвода побочных продуктов реакции. Однако это не так. Кинетические кривые (рис. 1, а) свидетельствуют об отсутствии индукционного периода, это значит, что практически реакция идет по всей массе объекта. Полученные на основании адсорбционных измерений значения свободной удельной поверхности (по *n*-гептану) при переходе от полигидразида к поли-1,3,4-оксадиазолу свидетельствуют об ее четырехкратном увеличении, что должно приводить не к замедлению, а к ускорению реакции.

Представлялось также интересным рассмотреть возможность понижения реакционной способности, обусловленную уменьшением подвижности макромолекул с увеличением содержания циклов в цепи. Это предположение, неоднократно высказываемое в ряде работ [4, 13], может быть связано с полимерной спецификой рассматриваемых твердофазных превращений. Однако количеств-

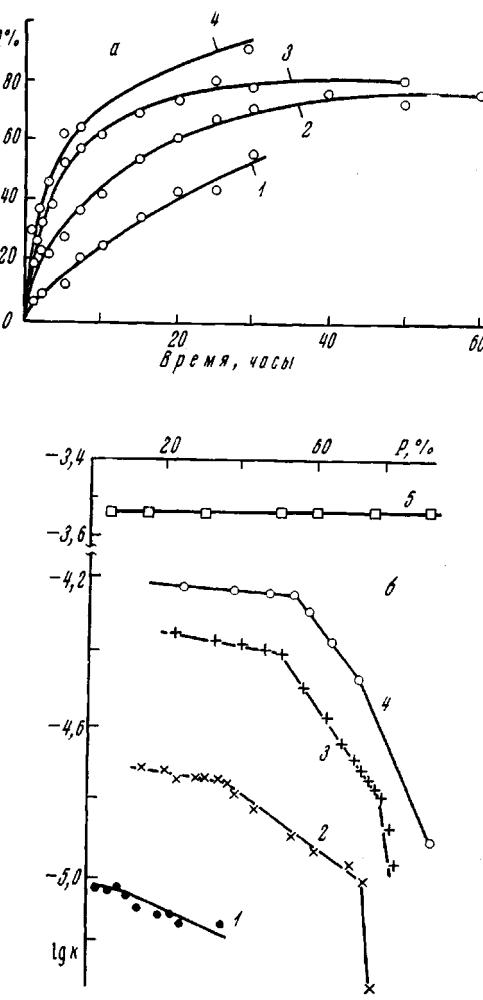


Рис. 1. Кинетические кривые, полученные методом ИК-спектроскопии (а), и зависимость $\lg k$ (рассчитана по первому порядку от P) (б)

Температура, °С: 1 — 255, 2 — 270, 3 — 285, 4 — 300, 5 — 340

венно оценить эффект увеличения жесткости полимерной цепи в процессе внутримолекулярной циклизации очень трудно. Применение методов, связанных с исследованием изменения размеров и формы полимерного клубка в растворах, для рассматриваемых систем в большинстве случаев практически невозможно вследствие либо полной нерастворимости их в органических растворителях, либо ограниченной растворимости в очень полярных растворителях, где значительны эффекты сольватации и ассоциации.

Даже такой косвенный метод оценки изменения подвижности полимерных цепей, как экспериментальное определение T_c в ряду рассматриваемых сополимеров, содержащих гидразидные и оксадиазольные фрагменты, оказался практически неприменимым. Это вызвано тем, что при экспериментальной оценке T_c ЯМР, термомеханическими, электрофизическими и другими методами исследуемые образцы нагревают в неизотермических условиях, приводящих к практически неконтролируемому процессу завершения циклизации.

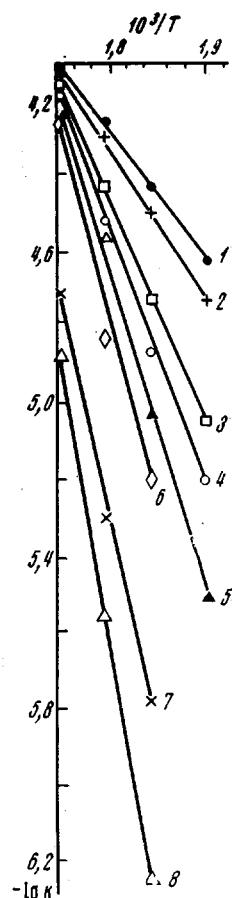
Поэтому мы использовали для определения T_c исходного полигидразида и сополимеров, возникающих на различных стадиях реакции, эмпирическое уравнение [14].

На основании полученных таким образом данных [15] зависимость $P = f(\tau)$ может быть представлена как $T_c = f(\tau)$ (рис. 3), где T_c — температура стеклования сополимера, возникающего в данных условиях реакции и характеризуемого средней степенью превращения P_c .

Рассмотрение рис. 1 и 3 показывает, что в начале реакции вклад эффекта увеличения жесткости цепи в понижение реакционной способности сравнительно невелик, так как цепи находятся в высокоэластическом состоянии (температура реакции больше T_c получаемых сополимеров) и обладают достаточно высокой подвижностью. По мере достижения степеней превращения полимеров, характеризуемых T_c , близкой к температуре проведения реакции, наблюдается резкое замедление скорости возникновения новых сополимеров. Эта зона охватывает область стеклования ($\pm 5-8^\circ$ от температуры расчета T_c). Наконец, когда T_c возникающих промежуточных продуктов реакции превышает температуру опыта, реакция в твердом теле резко тормозится и в какой-то момент практически заканчивается, хотя степень циклизации еще не достигла своего максимального значения.

Следовательно, наблюдаемое самоингибирование реакции вызвано непрерывным уменьшением подвижности полимерных цепей в процессе твердофазной циклизации, обусловленной взрастанием жесткости последних с увеличением содержания в них циклических фрагментов. Таким образом, в каждый момент времени в реакции участвует не идентичная предыдущей по своим термодинамическим парамет-

Рис. 2. Зависимость $\lg k - 1/T$ для различных P :
1 — k_0 , 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60, 8 — 65%



рам полимерная цепь; последнее, по-видимому, и определяет изменение реакционной способности гидразидных групп к внутримолекулярной циклизации. Реакция твердофазной полициклизации представляет собой как бы набор последовательных, непрерывно переходящих одна в другую реакций циклизации, в которых промежуточными продуктами являются цепи P_c .

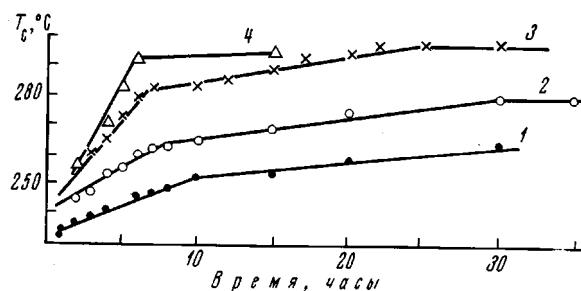


Рис. 3. Изменение T_c во время реакции при 255 (1), 270 (2), 285 (3) и 300° (4)

Таким образом, каждый акт превращения при P_τ описывается первым порядком и характеризуется своей эффективной константой скорости процесса, убывающей по мере возрастания жесткости цепи. Это подтверждается линейной зависимостью $\lg k = 1/T$, определенной для данной степени циклизации (рис. 2). Поэтому для твердофазной реакции можно записать

$$\frac{dc}{d\tau} = k_c \cdot c, \quad (1)$$

но k_c не является константой процесса, так как зависит от концентрации и определяется как $k_c = k_0 \cdot f(c)$ (k_0 — эффективная константа скорости циклизации, не осложненная эффектом увеличения жесткости цепи).

Тогда, чтобы выявить характер изменения k_c , кинетическое уравнение (1) можно написать так

$$\frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{1}{c} = k_c = k_0 \cdot f(c) \quad (2)$$

Такую функцию можно вычислить, проведя дифференцирование исходной кинетической закономерности, представленной в координатах $c_\tau - \tau$, где c_τ — концентрация или эквивалентная ей величина. Решив систему $c_\tau = f(\tau)$ и $dc_\tau/d\tau = f'(\tau)$, можно получить зависимость $dc_\tau/d\tau = f(c_\tau)$, и, наконец, разделив скорость на концентрацию, получим

$$\frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{1}{c} = f(c_\tau)$$

Проведенная таким образом обработка экспериментальных данных процесса циклизации полигидразидов показывает (рис. 4), что при различных температурах изменение величины k_c описывается общей функцией вида

$$\frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{1}{c} = b \cdot c_a \cdot e^{-ac} = k_c,$$

где a и b — постоянные.

Значение k_0 может быть определено из условия

$$\left| \frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{1}{c} \right|_{c=1},$$

так как $\left| \frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{1}{c} \right|_{c=1} = b \cdot e^{-a} = k_0$,

то

$$\frac{dc}{d\tau} = k_0 [c^a \cdot e^{a(1-c)}] \cdot c \quad (3)$$

Этот тип функции удобен для определения констант.

Полученные на основании уравнения (3) расчетные кривые находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (рис. 4). С помощью найденных значений k_p (константа скорости при определенных степенях циклизации) были рассчитаны энергии активации E_p для каждой степени превращения (рис. 5). Приведенная на рис. 5 зависимость $E = f(P)$ показывает, что энергия активации возрастает в процессе реакции. Это свидетельствует об уменьшении реакционной способности цепей в зависимости от степени циклизации.

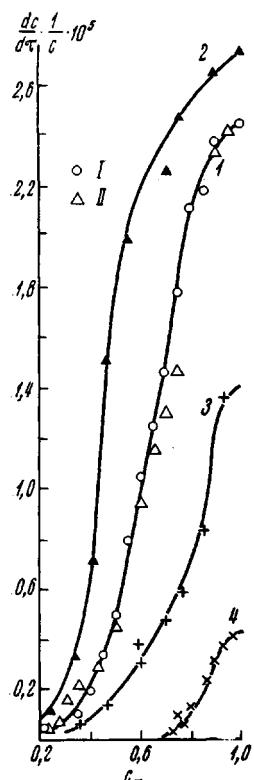


Рис. 4. Расчетная и теоретическая кривая в координатах $dc/d\tau \cdot 10^5 - c_\tau$ при 285° (1) и расчетные кривые при 300 (2), 270 (3) и 255° (4); I — расчетные, II — экспериментальные точки

Если все рассмотренные положения справедливы (падение k в процессе реакции в зависимости от подвижности полимерных цепей), то могут существовать такие температурные условия реакции, при которых на всей протяженности реакции полимерные цепи будут достаточно подвижны независимо от P . В этом случае вклад от увеличения жесткости будет неизначительным, и такую зависимость можно аппроксимировать прямой в координатах $\lg k - P$. С этой целью нами была осуществлена реакция циклизации при 340° , превышающей T_c образующегося поли-1,3,4-оксациазола. Эти температурные условия позволяют наблюдать линейный ход процесса (рис. 1, б) с достижением $P = 95\text{--}97\%$.

Таким образом, предложен метод обработки экспериментальных данных, учитывающий специфику изменения кинетических параметров в процессе реакции твердофазной полилициклизации.

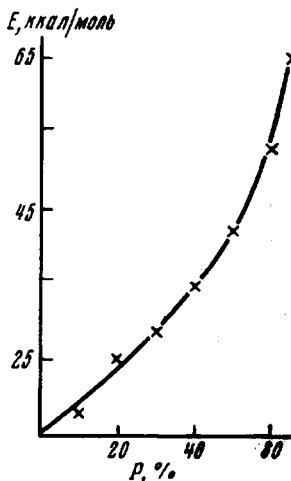


Рис. 5. Изменение энергии активации при различных P

Выводы

- Исследованы кинетические особенности реакции твердофазной полилициклизации аморфных полигидразидов в соответствующие поли-1,3,4-оксациазолы.
- Показано, что отклонения от закономерностей реакции первого порядка — монотонное уменьшение константы скорости процесса с увеличением степени циклизации — связано с увеличением жесткости цепей в процессе превращения.
- Предложены метод обработки экспериментальных данных, учитывающий специфику изменения кинетических параметров, и уравнения скорости реакции.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1828.
- F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
- В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, Докл. АН СССР, 149, 602, 1963.
- Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. Р. Рудаков, Полимицыды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
- В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Т. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
- A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1147, 1964.
- A. H. Frazer, J. H. Sarasohn, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1649, 1966.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
- В. В. Коршак, Б. В. Локшин, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A11, 2077, 1969.
- Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 361, 1963.
- J. A. Kreuz, A. L. Engrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
- С. А. Машкевич, Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, Симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт, 47.

13. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз,
А. Н. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
14. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
15. И. П. Брагина, В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Докл. АН СССР, 197,
593, 1971.
-

STUDY OF THE BASIC REGULARITIES OF SOLID-PHASE
CYCLIZATION OF POLYHYDRAZIDES

V. V. Korshak, G. L. Berestneva, I. P. Bragina

S u m m a r y

A study has been made of the kinetic regularities of solid-phase polycyclization of amorphous polyhydrazides with formation of corresponding poly-1,3,4-oxadiazoles. It is suggested that the decrease of the rate constant during the reaction is associated with increasing rigidity of polymer chains. A method of the experimental data treatment is proposed, which takes into account the specificity of the changes in the kinetic parameters of the reaction studied.
