

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.544

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ*И. Б. Немировская, В. Г. Березкин, Б. М. Коварская*

Реакция циклодегидратации часто является промежуточной стадией при получении циклоцепочных полигетероариленов [1, 2]. Изучение кинетики термической циклодегидратации в твердой фазе в настоящее время наиболее часто проводят методом ИК-спектроскопии [2, 3], который, к сожалению, не позволяет достаточно точно определить долю незаклинизованных полимерных звеньев.

В данной работе для исследования реакции циклодегидратации была изучена возможность применения метода газовой хроматографии.

В литературе имеются сообщения о проведении кинетических исследований полимеров с помощью газохроматографических детекторов [4, 5]. Франк использовал

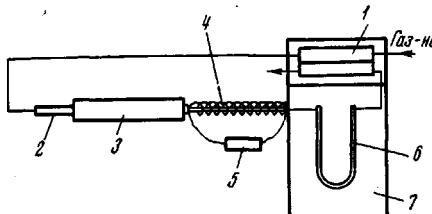


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики циклодегидратации ПАК:

1 — детектор, 2 — кварцевый реактор, 3 — печь с электрообогревом, 4 — обогреваемый капилляр, 5 — автотрансформатор ЛАТР-1, 6 — колонка, 7 — хроматограф

хроматограф с программируенным подъемом температуры в качестве комбинированного прибора для исследования превращений при сшивании и деструкции поликарболовой кислоты [5], поливинилового спирта, а также смеси поливинилового спирта с поликарболовой кислотой [4]. Во всех случаях образец полимера нагревали с постоянной скоростью до начала процесса превращения, после чего температуру поддерживали постоянной до прекращения этого процесса, затем вновь повышали до начала нового превращения и т. д. В качестве реактора использовали хроматографическую колонку, в которую помещали образец исследуемого полимера. Постоянный поток газа-носителя через реактор вместе с образовавшимися летучими продуктами непрерывно регистрировали с помощью детектора.

При исследовании возможности изучения кинетики реакции циклодегидратации газохроматографическим методом описанная выше методика [5] была изменена, так как при термообработке форполимеров кроме циклизационной воды, как правило, выделяется растворитель, связанный в комплексы с форполимером [2, 3], и газохроматографический детектор при работе по методике [5] регистрировал бы суммарную кривую газовыделения.

Принцип предлагаемого метода заключается в следующем. Газ-носитель, являющийся одновременно и той средой, в которой происходит циклизация, поступает в терmostатированный реактор с образцом полимера. Непрерывно выделяющиеся летучие продукты реакции и растворитель в потоке газа-носителя вносятся на разделительную колонку, которая удерживает растворитель в течение определенного времени. Поэтому детектор регистрирует сначала только продукты реакции.

Метод был применен для исследования кинетики реакции циклодегидратации полiamидокислоты (ПАК) на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Отлитые из раствора в диметилформамиде (ДМФА) ПАК пленки сушили 1 час под вакуумом при 80°.

Схема газохроматографической установки приведена на рис. 1. Газ-носитель после сравнительной ячейки катарометра поступает в кварцевую трубку 2 диаметром 10 и длиной 200 мм с двумя температурными зонами. В первой зоне при комнатной температуре лодочка с анализируемым образцом находится во время удаления воздуха из системы и выхода прибора на заданный режим.

Вторая зона — зона реакции, температуру в которой поддерживают с точностью $\pm 0,5^\circ$. Время прогревания образца мало, и им можно пренебречь. Выделяющиеся при нагревании полимера летучие вещества через обогреваемый капилляр 4 непрерывно поступают на разделительную колонку 6 длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненную Порапаком (фракция 0,25—0,5 мм) и терmostатированную при 127° , а затем регистрируются детектором 1 при 206° .

Условия разделения растворителя и воды были подобраны таким образом, чтобы не исказить кинетику выделения воды и обеспечить удерживание ДМФА во время реакции. Для сравнения укажем, что время удерживания воды составило 15 сек., а ДМФА — 10 мин.

Специальными опытами было показано, что искажениями, обусловленными размыванием воды в колонке, можно пренебречь, если время реакции более 0,5 мин. Отметим, что в этом временному интервале процесс циклизации не является изотермическим из-за переходных процессов, нагрева длительностью около 0,5 мин. Поэтому кинетическую интерпретацию результатов, полученных для времени менее 0,5 мин., практически не проводили. Отметим также, что аналогичные проблемы возникают при исследовании этой реакции другими методами.

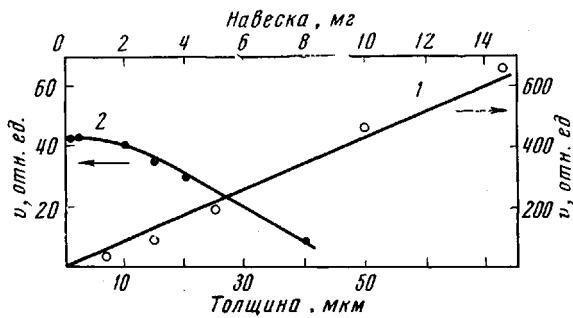


Рис. 2. Влияние величины навески (1) и толщины пленки (2) на скорость превращения v

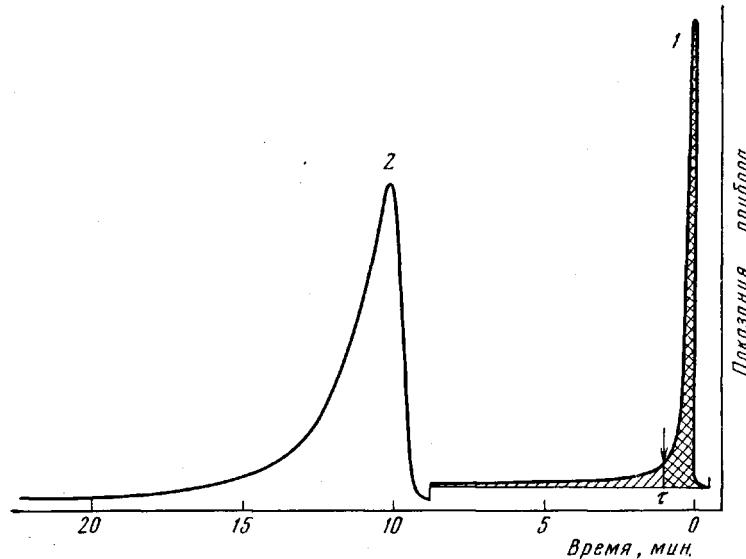


Рис. 3. Кинетика выделения воды (1) и ДМФА (2) при 200° . Площадь под пиком 1 — общее количество воды, выделившейся за время имидизации; площадь под пиком справа от стрелки — количество воды, выделившейся к данному моменту времени τ

При кинетических исследованиях важен выбор толщины пленки. Результаты исследования процесса дегидратации ПАК при 309° (рис. 2, кривая 2) показали, что скорость дегидратации пленок толщиной меньше 5 мкм не зависит от толщины пленки. При этом сохраняется пропорциональная зависимость скорости превращения от величины навески в широком интервале исследованных навесок (кривая 1).

Важным фактором является также скорость газа-носителя: при ее увеличении степень превращения в отдельных случаях [6] значительно уменьшается.

Для изучения влияния скорости газа-носителя на скорость превращения были получены кинетические кривые циклодегидратации ПАК при изменении скорости гелия от 40 до 150 мл/мин (т. е. приблизительно в 4 раза). При этом оказалось, что скорость газа-носителя не влияет на скорость превращения ПАК.

Газохроматографические определения проводили, используя пленки полимера весом 5 мг и толщиной 1—2 мкм. Скорость газа-носителя гелия 40 мл/мин. Циклизацию осуществляли термическим методом, нагревая ПАК-пленку в изотермических условиях при температуре 150—309°.

При циклизации ПАК хроматограмма (рис. 3) представляет собой кинетическую кривую выделения имидизационной воды, которая выражает изменение скорости процесса во времени. Площадь, отсекаемая линией сигнала и нулевой линией c_0 , пропорциональна общему количеству воды, выделившемуся за время имидизации при данной температуре. Площадь, ограниченная нулевой линией, кривой изменения скорости и вертикалью, соответствующей данному моменту времени t , пропорциональна количеству воды, выделившейся за данное время. Величину площади определяли с помощью калибровочного графика.

Метод позволяет оценить степень имидизации полимера на разных стадиях циклизации. Все расчеты проводили для пленок, предварительно прогретых в реакторе при 122° в течение 10 мин. В результате такого прогревания из образца выделяется 2,2% воды. ИК-спектроскопический анализ показал незначительные изменения в спектре ПАК после такой термообработки, что позволило нам считать всю выделившуюся влагу адсорбционной. Прогрев пленки при более высокой температуре приводит к значительному увеличению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах, отнесенных к имидному циклу, причем интенсивность в максимуме полосы поглощения пропорциональна количеству воды, определяемому хроматографически. Поэтому вклад адсорбционной воды в общее количество воды, выделяющееся из полимера при прогревании выше 122°, можно считать несущественным.

В таблице представлены количественные данные, по которым можно рассчитать степень имидизации ПАК на разных стадиях прогревания. при 150—211°; выше 257° ДМФА пренебрежимо мала. В температурном интервале 150—309° выделилось 6,5% воды и 12% ДМФА, что составляет 88% циклизации (за 100%-ную циклизацию принимали теоретическое количество воды, которое может образоваться при циклизации ПАК).

Большая часть летучих выделяется из пленки при 150—211°, а количество образующейся воды незначительно. В температурном интервале 150—309° выделилось 6,5% воды и 12% ДМФА, что составляет 88% циклизации (за 100%-ную циклизацию принимали теоретическое количество воды, которое может образоваться при циклизации ПАК).

Сопоставление параллельных опытов, проведенных в разное время, свидетельствует о хорошей воспроизводимости получаемых результатов.

Метод позволяет также изучить кинетику циклизации ПАК. Вначале процесс идет с большой скоростью, затем скорость циклизации быстро уменьшается до постоянного значения. Газохроматографические данные, подтвержденные также спектроскопическим анализом, свидетельствуют о практически полном прекращении

Количество летучих, выделившихся при имидизации ПАК

Летучие продукты	Количество летучих (мг), выделившихся при температуре, °С (ступенчатый прогрев) *				Общее количество летучих, %
	150	211	257	309	
Вода	0,050	0,210	0,045	0,020	6,5
ДМФА	0,255	0,330	0,003	—	11,75

* Предварительно показано, что суммарное количество летучих, выделившихся при ступенчатом прогреве образца до данной температуры, равно количеству воды, образовавшейся при данной температуре в изотермических условиях.

процесса циклизации при исследованных температурах через $\sim 8,5$ мин. Особенность реакции циклодегидратации заключается в том, что, несмотря на необратимость, при изученных экспериментальных условиях (температура, поток инертного газа и т. д.) она не идет до конца. Эти данные, связанные, по-видимому, с повышением жесткости системы, можно интерпретировать таким образом, что в твердой фазе по отношению к реакции имидизации реакционная способность реагирующих групп ПАК различна и определяется температурой реакции. Характеристикой распределения концентрации этих «активных» групп может служить полное их количество, реагирующее при данной температуре.

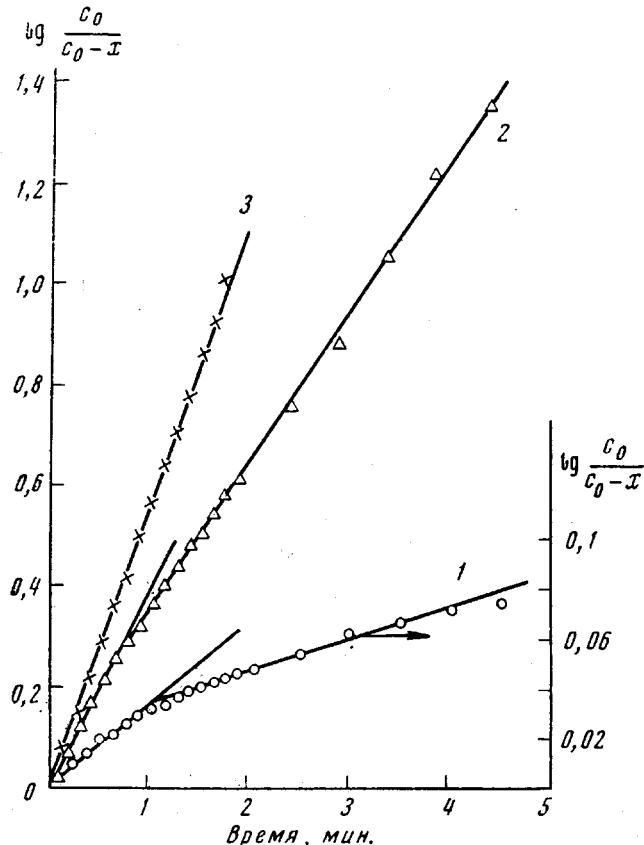


Рис. 5. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой для реакции имидизации при 138,5 (1); 164,5 (2) и 180° (3)

Как видно из рис. 4, число активных групп в полимере изменяется с температурой нелинейно и достигает максимума при $\sim 200^\circ$.

В связи с этим непосредственное определение температурной зависимости константы скорости реакции первого порядка, предложенное в работах [2, 3], не следует считать окончательным, так как фактически при изменении температуры изменяется не только реакционная способность активных групп одного типа, но и вступают в реакцию различные по активности группы, причем их концентрация также определяется температурой. Поэтому нами была принята следующая методика расчета для активных групп, реагирующих при нагревании от 122 до 155°.

Полное количество активных групп c_0 в интервале температур 122–155° равно разности между количеством воды, выделившейся из полимера при 155°, и количеством воды, выделившейся при 122°, а количество активных групп x , прореагировавших в каждый момент времени, равно разности между количествами воды, выделившихся в процессе циклизации к данному моменту времени при двух температурах ($x_{155} - x_{122}$). Полученные данные отнесены к среднеарифметическому значению температур, равному 138,5°. Аналогичные расчеты проведены для температурных интервалов 155–174° ($T_{cp} = 164,5^\circ$) и 174–186° ($T_{cp} = 180^\circ$).

Отметим, что характер полученных кривых аналогичен кинетическим кривым, найденным другими методами (см., например, [2]). Точность полученных результатов соответствует точности хроматографического прибора и составляет $\sim 1\text{--}2$ отн. %.

Кинетические кривые, построенные на основе этих расчетов, удовлетворительно спрямляются в полулогарифмических координатах $\lg [c_0 / c_0 - x]$ — время (рис. 5). В этих координатах для полученных прямых можно выделить два участка реакции, подчиняющейся уравнению первого порядка, для каждого из которых были определены представленные ниже константы скорости.

$T, ^\circ\text{C}$	138,5	164,5	180,0
$k, \text{мин}^{-1}$:			
участок I	0,076	0,86	1,28
участок II	0,029	0,67	—

Энергии активации, вычисленные из этих данных для первого и второго участков, составили 27 и 32 ккал/моль соответственно.

Метод может быть использован для исследования кинетики циклизации полимера в присутствии стабилизаторов, а также оценки эффективности стабилизатора при высокой температуре.

В данной работе рассмотрено влияние 1% карбонатодержащего стабилизатора (КФ-1), предложенного для высокотемпературной стабилизации полимеров, на кинетику циклизации ПАК и исследована стабильность поли(дифениленоксид)пиромеллитимида в присутствии стабилизатора при 420, 564° (время деструкции 9 мин.).

Оказалось, что введение стабилизатора КФ-1 не оказывает влияния на скорость циклизации ПАК.

Для исследования процесса деструкции полимида при высоких температурах в схему установки (рис. 1) было внесено небольшое изменение. Соединительный капилляр 4 во время нагревания образца выполнял роль ловушки, и его охлаждали жидким азотом. После завершения реакции капилляр нагревали и сконденсированные в нем продукты деструкции полимера поступали на разделительную колонку.

Полученные спектры позволили сделать вывод, что при 420° начинается деструкция чистого полимида с выделением CO_2 и воды. Введение в полимер 1% КФ-1 полностью стабилизирует полимер при 420°.

При 564° количество продуктов деструкции стабилизированного полимида в 2,5 раза меньше, чем у чистого полимера.

Выводы

1. Предложен газохроматографический метод исследования реакции циклодегидратации и показано его применение для изучения реакции циклодегидратации полиамидокислоты, а также для оценки эффективности высокотемпературного стабилизатора полимера.

2. Изучена кинетика реакции превращения полиамидокислоты в полимиид. Особенностью реакции является изменение концентрации реакционноспособных групп полимера с изменением температуры реакции.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
16 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- I. H. Krauz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
- Н. А. Адрюва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимииды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 39.
- A. Franck, Makromolek. Chem., 96, 258, 1966.
- A. Franck, Chem.-Z., Chem. Apparal., 91, 7, 1967.
- A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, D. Sunderland, Polymer, 8, 528, 1967.

APPLICATION OF GAS CHROMATOGRAPHY TO INVESTIGATION OF THE CYCLODEHYDRATION KINETICS IN THE SYNTHESIS OF THERMALLY STABLE POLYMERS

I. B. Nemirovskaya, V. G. Berezkin, B. M. Kovarskaya

Суммарный

The use of the gas chromatography technique is suggested for the investigation of the cyclodehydration kinetics of heterochain polymers. The carrier gas flows at a constant rate through the reactor and the products formed during cyclization are analyzed continuously. This method has been used for study of the imidization kinetics of poly-amido acid prepared from pyromellitic anhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether. On the basis of the results obtained, the rate constants and activation energies of cyclodehydration, which is a first order reaction, have been calculated and the imidization degree has been estimated. The efficiency of the high-temperature stabilizer for pyromellitimide has been also studied by the same technique, as well as its influence on the imidization process.