

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИКЛИЗАЦИИ  
ПОЛИ-(*o*-ЭФИРО)АМИДОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

*Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко,  
Ф. Н. Нурмухаметов, А. А. Аскадский, В. В. Коршак,  
С. В. Виноградова, Е. М. Белавцева*

Кинетическое исследование циклизации твердых полипиромеллитимидоэфиров различного химического строения показало, что этот процесс проходит до значительных степеней превращения с большой скоростью при температурах, лежащих значительно ниже температуры стеклования полиамидоэфиров. Проведение твердофазной циклизации при различных механических воздействиях (статическое, а также динамическое – звуковой частоты) приводят к изменению надмолекулярной структуры полипиромеллитимида анилинфлуорена и способствует повышению его прочности.

Синтез полипиромеллитимидов циклизацией поли-(*o*-амидо)эфиров имеет ряд преимуществ перед имидизацией полиамидокислот, что связано со значительно большей гидролитической устойчивостью первых, позволяющей получать полиимиды со степенью полимеризации, практически не отличающейся от степени полимеризации их предшественников [1, 2].

Благодаря устойчивости поли-(*o*-эфири)амидов открывается возможность исследования их превращения в полиимиды. Обычно такие исследования осуществляют на полиамидокислотах, неустойчивость которых [3, 4] затрудняет их проведение.

В данной работе мы исследовали кинетику циклизации карбовых поли-(*o*-эфири)амидов в твердом состоянии на примере полипиромеллитамидоэфиров анилинфталеина и анилинфлуорена.

Особый интерес представляло исследование кинетики циклизации в твердом состоянии в интервале температур, лежащем ниже температур стеклования как самого полиамидоэфира, так и конечного продукта – полиимida.

Экспериментальная часть и результаты

Поли-(*o*-эфири)амиды получали низкотемпературной поликонденсацией 2,5-ди-карбометокситерефталоилхlorida и анилинфталеина (полимер I) или анилинфлуорена (полимер II) в растворе DMAA по методике [2]. Из полученных полимеров готовили пленки поливом на нагретую стеклянную пластинку 7–8%-ных растворов полимера в DMAA, от которого избавлялись длительной экстракцией пленки серным эфириом в аппарате Сокслета с последующей сушкой при комнатной температуре в вакууме  $10^{-3}$  tor. Полноту удаления растворителей контролировали хроматографически.

Кинетические исследования процесса циклизации полиамидоэфиров проводили по методике [5], основанной на изменении объема полимера при циклизации. При работе с тонкими пленками полимера удобно следить за кинетикой циклизации не по изменению объема  $V$ , а по изменению деформации  $\varepsilon$ . Поэтому исследование циклизации в пленке полиамидоэфиров проводили на прецизионном приборе [6], позволяющем с большой точностью записывать деформацию пленки при поддержании строго постоянного напряжения. Опыты проводили на воздухе при нескольких постоянных температурах в интервале от 150 до 225°, причем при каждой температуре

записывали кинетические кривые в виде зависимости деформации от времени, представленные в качестве примера на рис. 1, а, б. Поскольку нас интересовало изменение объема полимерного тела только вследствие циклизации, опыты проводили при незначительном механическом напряжении ( $\sigma=0,6 \text{ кг}/\text{см}^2$ ), которое вызывало деформации в  $10^3$  раз меньшие, чем изменение размеров вследствие циклизации; поэтому его влиянием можно пренебречь. Исследование деформации осуществляли на пленках толщиной 50–60  $\mu\text{m}$ , длиной 22  $\text{мм}$  и шириной 2  $\text{мм}$ .

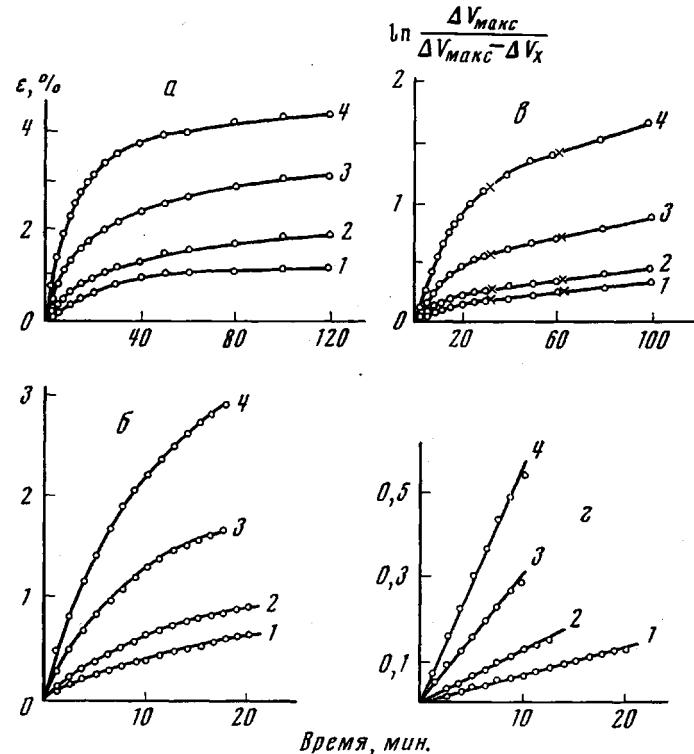


Рис. 1. Кинетические кривые изменения деформации (а, б) и зависимость  $\ln [\Delta V_{\max} / (\Delta V_{\max} - \Delta V_x)]$  (в, г) для пленок полипиромеллитамидоэфира анилинфталимида от времени нагревания при 150 (1), 175 (2), 200 (3) и 225° (4); а, в – общий вид, б, г – начальный участок

Согласно [5], константа скорости циклизации описывается соотношением

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta V_{\max}}{\Delta V_{\max} - \Delta V_x} = \frac{1}{t} \ln \frac{1-a}{1-a-3\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $a = \left( \sum_1^i \Delta V_i \right)_u / \left( \sum_1^i \Delta V_i \right)_a$ ;  $\left( \sum_1^i \Delta V_i \right)_u$  и  $\left( \sum_1^i \Delta V_i \right)_a$  – ван-дер-ваальсовы

объемы повторяющихся звеньев полииамида и полииамидоэфира;  $\Delta V_{\max}$  – максимальное уменьшение объема полимерного тела при переходе от полииамидоэфира к полностью зациклизованному полииамиду,  $\Delta V_x$  – уменьшение объема к текущему моменту

времени  $t$ . Величины  $\left( \sum_1^i \Delta V_i \right)_a$  и  $\left( \sum_1^t \Delta V_i \right)_u$  вычислены нами на основании табличных значений инкрементов объемов  $\Delta V_i$ , опубликованных ранее [7]. В резуль-

\* Исследование деформации в процессе циклизации на пленках различной толщины в пределах от 40 до 90  $\mu\text{m}$  показало, что толщина пленки практически не оказывает влияния на скорость и величину усадки. Таким образом, диффузионные процессы при данных толщинах пленок и условий циклизации не играют практически никакой роли.

тате  $\left(\sum_1^i \Delta V_i\right)_a = 291,9$  и  $\left(\sum_1^i \Delta V_i\right)_u = 245,1 \text{ см}^3/\text{моль}$  для полимера I и

$\left(\sum_1^i \Delta V_i\right)_a = 320,6$  и  $\left(\sum_1^i \Delta V_i\right)_u = 273,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  для полимера II. С уч-

том этих значений, уравнение (1) приобретает вид для полимеров I и II соответственно

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{0,053}{0,053 - e} \quad (2); \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{0,0487}{0,0487 - e} \quad (3)$$

На рис. 1,  $e$ ,  $g$  в качестве примера приведены зависимости  $\ln [\Delta V_{\max}/(\Delta V_{\max} - \Delta V_x)]$  от времени, которые не являются линейными, т. е. не могут описываться уравнением реакции первого порядка \*. Как видно, кинетическая кривая усадки, отражающая протекание циклизации, приближенно подчиняется уравнению первого порядка только в начальном периоде процесса до 20 мин.; в дальнейшем наблюдается резкое замедление скорости циклизации.

Прежде чем приступить к расчету условных кинетических параметров на начальном участке по уравнению (1), необходимо было убедиться в том, что кинетические кривые, полученные измерением деформации пленок в процессе циклизации, достаточно точно отражают степень превращения  $x$ . Для этого были проведены \*\* контрольные измерения веса образцов через определенное время протекания процесса. На рис. 1,  $e$  крестиками показаны результаты этих измерений; видно, что эти точки укладываются на кинетические кривые, полученные по измерению деформации пленок. Таким образом, можно утверждать, что предлагаемый способ измерения кинетики твердофазной циклизации, как и уравнения (2) и (3), является достаточно точными. Следует отметить, что такой способ обладает известным преимуществом перед другими методами, поскольку он позволяет непрерывно записывать всю кинетическую кривую. Для расчета констант скоростей циклизации по уравнению (1) на рис. 1 показаны в более крупном масштабе зависимости от времени  $e$  и  $\ln[\Delta V_{\max}/(\Delta V_{\max} - \Delta V_x)]$  для первого участка кинетических кривых. Рассчитанные по наклону прямых рис. 1,  $g$  константы скорости циклизации приведены в таблице.

Кинетические параметры циклизации поли-(*o*-эфирэамидов)

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$		$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	
	полимер I	полимер II		полимер I	полимер II
150	0,65	1,90	200	3,40	7,10
175	1,30	4,30	225	5,80	9,90

Видно, что циклизация полимера II идет быстрее, чем полимера I, т. е. химическое строение полимера оказывает заметное влияние на скорость процесса циклизации. Температурная зависимость констант скоростей реакций хорошо подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2); величина энергии активации процесса составляет  $11,9 \pm 0,6$  и  $8,9 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$  для полимеров I и II соответственно, а предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса  $8,3 \cdot 10^4$  и  $3,98 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ .

\* Следует отметить, что при циклизации полигидразидов в полиоксадиазолы наблюдали [8] постепенное уменьшение константы скорости циклизации, т. е. кинетическая кривая с самого начала не подчинялась уравнению реакции первого порядка с одной константой скорости.

\*\* Измерения веса образцов проделаны П. Н. Грибковой, которой авторы выражают благодарность.

Полученные экспериментальные данные (рис. 1), а также рассчитанные по ним значения кинетических параметров (таблица) позволяют утверждать, что процесс циклизации полиамидоэфиров интенсивно проходит при сравнительно низких температурах ( $150\text{--}225^\circ$ ). Интересно сопоставить этот интервал температур с температурой стеклования полиамидоэфира, так как в последнее время опубликован [8, 9] ряд работ, в которых возможность быстрой твердофазной циклизации ряда систем связывается только с интервалом температур, лежащим выше температуры стеклования.

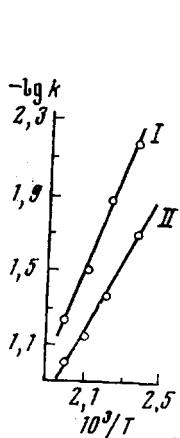


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  для полимеров I и II

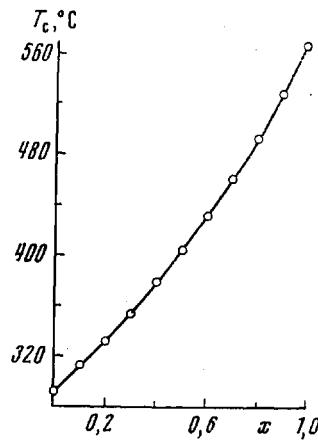


Рис. 3

Рис. 3. Расчетная зависимость температуры стеклования полипиромеллитамидоэфира анилинфталеина от

степени циклизации  $x$

Определение температуры стеклования полимерных систем, быстро циклизующихся при нагревании, представляет большие трудности, так как в процессе дилатометрических, термомеханических и других испытаний материал нагревается с малой скоростью, и процесс циклизации успевает пройти до больших степеней превращения. Поэтому мы определили температуру стеклования полиамидоэфира двумя способами: расчетным [10] и экспериментальным на специально сконструированном и построенном приборе.

Результат расчета \* температур стеклования исходного полипиромеллитамидоэфира анилинфталеина и частично зациклизованного полимера показан на рис. 3. Видно, что расчетная температура стеклования исходного полиамидоэфира составляет  $290 \pm 15^\circ$  и закономерно возрастает по мере увеличения степени циклизации. Это привело к выводу, что процесс циклизации интенсивно проходит при температурах, лежащих гораздо ниже температуры стеклования. Чтобы окончательно убедиться в этом, нами было проведено экспериментальное определение температуры стеклования полиамидоэфира путем построения температурной зависимости модуля упругости.

Модуль упругости полиамидоэфира определяли на специально построенном динамометре, предназначенном для испытания тонких пленок.

Динамометр состоит из следующих основных частей: 1) двух жестких направляющих, которые служат для крепления неподвижного верхнего зажима и для направления движения подвижного нижнего зажима; 2) силоизмерительного устрой-

\* Расчет проведен по методике [10] с учетом того, что средний коэффициент упаковки макромолекул в пленках, полученных из раствора, как показали наши расчеты, составляет 0,695; он имеет большее значение, чем в монолитных образцах, полученных из расплава (0,681).

ства, основным элементом которого является жесткая балка с тензометрическим полумостом на двух опорах, соединенная с верхним зажимом, 3) термостата, который поддерживает заданную температуру в пределах от 20 до 600° во время опыта. Диапазон скоростей перемещения нижнего зажима составляет от 0,0238 до 0,585 мм/сек.

Особенность данного динамометра состоит в том, что достижение заданной температуры в термостате осуществляется вне образца, который в закрепленном состоянии находится в зажимах динамометра. После достижения необходимой постоянной температуры термостат по специальным направляющим практически мгновенно опускается до рабочего положения, в котором образец пленки находится в середине термостата. Таким путем предотвращаются процессы циклизации в пленке, которые имели бы место при обычном термостатировании. Второй особенностью прибора является наличие мощного термостата с хорошей теплоизоляцией при очень малых размерах образца. Благодаря этому образец в течение 3–5 сек. нагревается до температуры термостата, которая во время опыта остается постоянной.

Методика определения модуля состояла в следующем. Образец толщиной 30–50 мкм, шириной 2 мм и длиной 10 мм закрепляли между двумя зажимами динамометра. Предварительно нагретый до заданной температуры термостат быстро опускали до рабочего положения. Через 3–5 сек. после этого производили растяжение образца со скоростью 0,0238 мм/сек. Одновременно автоматически записывали диаграмму растяжения. Опыт по определению модуля длился не более 15 сек., учитывая время от момента помешения образца в термостат и до конца опыта. В результате малой длительности опыта образец полиамидаэфира не успевает зациклзоваться. Чтобы проверить это, нами были проведены соответствующие расчеты на основе уравнения (1) с привлечением значений констант, приведенных в таблице. Результаты расчета показывают, что за время опыта (15 сек.) даже при высоких температурах степень циклизации очень мала, и ее можно пренебречь.

$T, ^\circ\text{C}$	150	175	200	225	250	275	300	325
Степень циклизации за 15 сек., %	0,09	0,2	0,7	1,6	2,4	6,0	6,8	11,4

Сопоставление этих данных с рис. 3 показывает, что при таких малых степенях превращения повышение температуры стеклования образца в процессе опыта составляет всего несколько градусов. Таким образом, в результате опыта мы получаем температурную зависимость модуля упругости практически для исходного полиамидаэфира. Эта зависимость (рис. 4) показывает, что экспериментальная температура стеклования полипиромеллитамидаэфира анилинфталеина составляет 310°, что хорошо согласуется с приведенным выше ее расчетным значением \*.

Для сравнения на рис. 4 приведена температурная зависимость модуля упругости для конечного продукта — полипирометилимида анилинфталеина, а также для полиамида терефталевой кислоты и анилинфталеина, который не может циклизоваться из-за отсутствия необходимых функциональных групп. Из рис. 4 видно, что значения модуля упругости для всех трех полимеров медленно и синхронно убывает во всем температурном интервале стеклообразного состояния, причем значение модуля для полииамидаэфира всегда расположено между аналогичными значениями для полиамида и полииимида.

При приближении к температуре стеклования модуль резко убывает, что характерно для всех полимерных систем.

Таким образом, в случае исследованных нами полимеров циклизация в твердом стеклообразном состоянии (а не только в высокоэластическом) может проходить с большой скоростью и до высоких степеней превращения, т. е. повышение температуры выше точки стеклования не является обязательным для интенсивной циклизации.

\* Следует заметить, что найденное экспериментальное значение температуры стеклования, по всей вероятности, несколько завышено, так как во время измерения неизбежно протекает процесс циклизации.

Интересно, что циклизация полиамидокислот проходит еще при более низких температурах и с большей скоростью [1], чем циклизация полиамидоэфиров, хотя температура стеклования полиамидокислот лежит выше температуры стеклования аналогичных полиамидоэфиров; следовательно, основное влияние на кинетику твердофазной циклизации оказывает химическое строение повторяющегося звена полимера, которое определяет возможность или невозможность образования цикла в сравнительно мягких

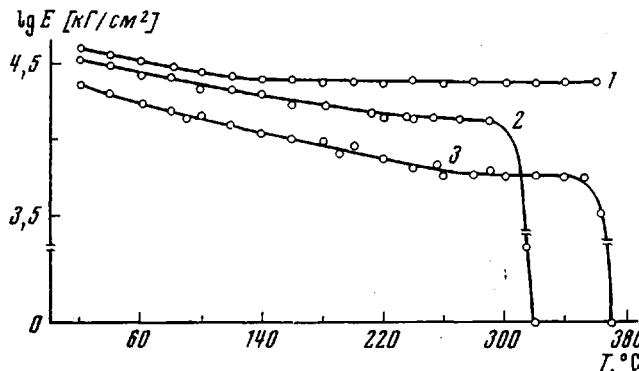


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости для полипиромеллитимида анилинфталеина (1), полипиромеллитамидоэфира анилинфталеина (2) и политефталамид анилинфталеина (3)

условиях теплового воздействия ( $T < T_c$ ). Еще одним подтверждением этого служит сопоставление констант скоростей циклизации двух изученных нами кардовых полиамидоэфиров. Как видно из таблицы, скорость циклизации полипиромеллитамидоэфира анилинфлуорена в два-три раза выше скорости циклизации полипиромеллитамидоэфира анилинфталеина, хотя температура стеклования первого на несколько десятков градусов выше, чем у второго. Все эти экспериментальные факты означают, что для химического процесса циклизации исследованных полиамидоэфиров в твердом состоянии не требуется достижения сегментальной подвижности; для этого достаточно наличие теплового движения в пределах одного или нескольких повторяющихся звеньев. Увеличение жесткости полимерной цепи вследствие циклизации замедляет процесс (появление второго участка на кинетических кривых), но не прекращает его полностью.

В заключение представляет интерес рассмотреть влияние физических воздействий (механических напряжений и звуковых вибраций) на характер циклизации полиамидоэфиров и на свойства конечного продукта — полиимida.

Для изучения влияния вибрации в области звуковых частот на кинетику твердофазной циклизации полиамидоэфиров в полиимиды образец длиной 50 мм, шириной 2 мм и толщиной 30–50 мкм помещали между зажимами релаксометра, термостат которого был заранее нагрет до 200°. Этот релаксометр имеет устройство, позволяющее автоматически поддерживать деформацию образца постоянной в процессе опыта и деформировать образец с заданной частотой в диапазоне звуковых колебаний и амплитудой в пределах от 0 до 1,5 мкм. В течение 2 час. образец, помещенный в термостат, циклизуется при воздействии вибрационной нагрузки. После этого определяли разрывное напряжение.

Для сравнения результатов мы проводили циклизацию других образцов того же полиимida в свободном состоянии и в изометрических условиях также при температуре 200° в течение 2 час. Результаты опытов показывают, что разрывные напряжения образцов, зациклизованных в различных условиях, отличаются друг от друга. Разрывная прочность повы-

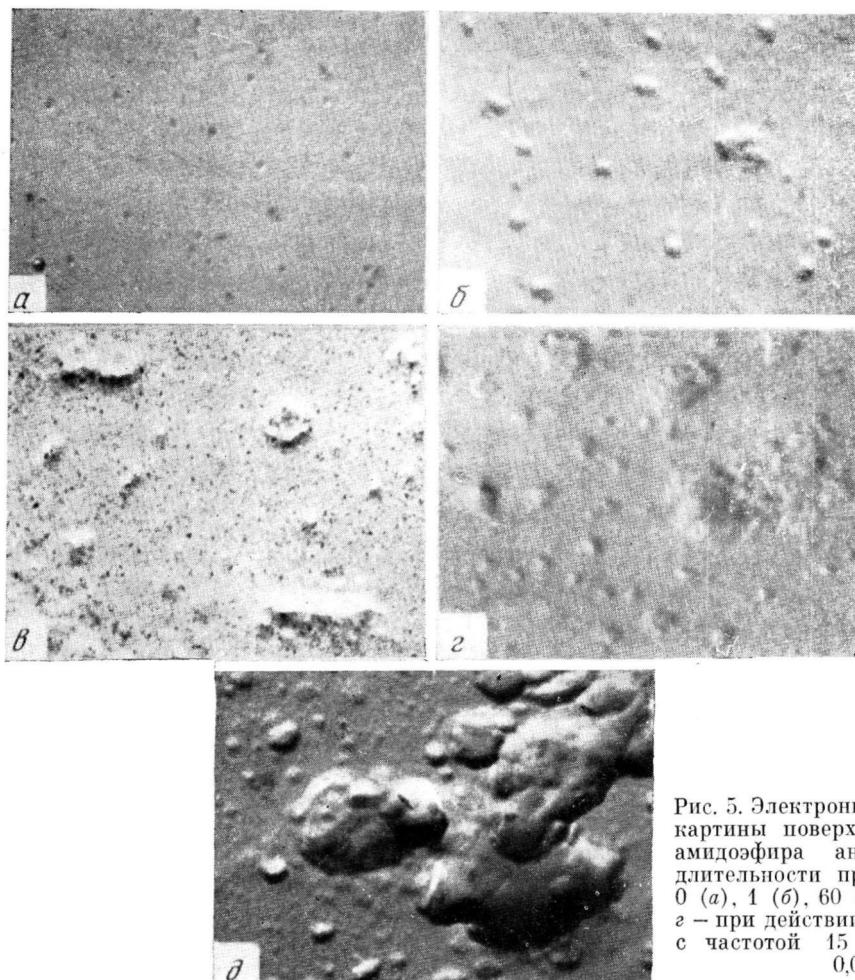


Рис. 5. Электронно-микроскопические картины поверхности пленок полиамидоэфира анилинфталеина при длительности прогревания при  $200^{\circ}$  0 (а), 1 (б), 60 (в) и 120 мин. (г, д), г — при действии звуковых вибраций с частотой 15 кгц и амплитудой 0,03 мкм

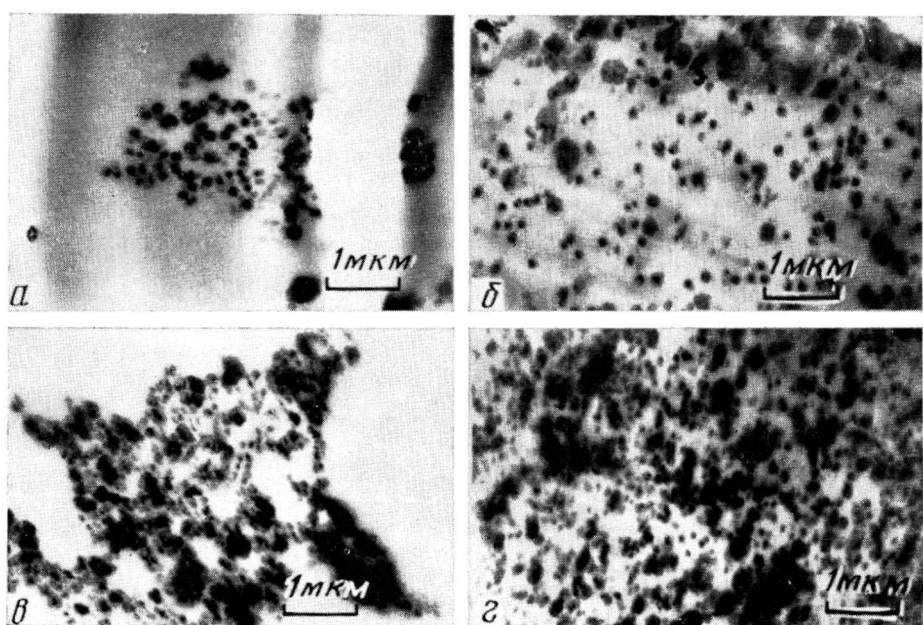


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ультратонких срезов блочного (а, в) и литых (б, г) образцов, содержащих 10 (а, б) и 20 вес.% сополимера МБС (в, г)

шается при циклизации в изометрических условиях от 1140 до 1250 кГ/см<sup>2</sup>, еще большее увеличение прочности наблюдается при воздействии вибрации на сравнительно больших частотах.

Частота вибрации, гц	100	400	812	3250	6500	15 000
Разрывное напряжение, кГ/см <sup>2</sup>	1260	1280	1260	1285	1285	1400

Представлялось интересным проследить, как меняется надмолекулярная структура пленок при переходе от исходного полиамидоэфира к полиииду. При исследовании надмолекулярной структуры пленок электронно-микроскопическим методом были использованы одноступенчатые угольно-платиновые реплики (рис. 5). Из снимков видно, что все пленки имеют глобулярную надмолекулярную структуру. Исходная пленка имеет мелкие глобулы, расположенные дискретно. После циклизации при 200° в течение 1 мин. наблюдается агрегация глобул, при которой каждый агрегат содержит по две—четыре, а иногда по шесть первичных глобул. Агрегаты имеют размеры от 0,03 до 0,1 мкм. Более сильная агрегация наблюдается в случае циклизации при 200° в течение 60 мин. Области агрегации в этом случае достигают 0,3 мкм. Наряду с такими областями в этом случае имеется много отдельно расположенных глобул (см. вклейку к стр. 2437).

При циклизации в течение 120 мин. при 200° наблюдается очень сильная агрегация глобул; размеры этих областей достигают 1,3 мкм. Глобулы агрегируют в бесформенные, преимущественно плоские, образования; редко встречаются отдельно лежащие глобулы. Иногда можно увидеть структуры в виде пластин размером до 0,2 мкм.

При циклизации в условиях действия вибрации на частоте 15 кгц при 200° в течение 120 мин. наряду с глобулярными образованиями наблюдаются пластинчатые частицы, достигающие 0,5 мкм. Встречаются и более мелкие пластины. У некоторых пластин заметна огранка, другие, преимущественно мелкие — различной неопределенной формы.

Таким образом, химический процесс циклизации полиамидоэфира в полииид сопровождается также изменениями в надмолекулярной структуре полимера. Чем больше степень циклизации, тем больше агрегация структурных элементов. При действии звуковых вибраций агрегация совершенствуется еще больше, что, по-видимому, и приводит к улучшению механических свойств полииида.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, 73, 1873, 1970.
2. B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Высокомолек. соед., A13, 1190, 1971.
3. Н. А. Адрюва, М. И. Бессонов, А. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиииды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
4. B. B. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
5. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, B. B. Коршак, З. В. Геращенко, К. А. Бычко, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 60, стр. 165.
6. А. И. Мжельский, Диссертация, 1969.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 498, 1970.
8. B. B. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Докл. АН СССР, 197, 597, 1971.
9. Л. А. Лайус, М. С. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
10. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.