

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 8

УДК 541(64+127)

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИГИДРАЗИДОВ

*В. В. Коршак, Г. Л. Бересстнева, И. П. Брагина,
Г. В. Еремина, В. В. Крылова*

Рассмотрены общие закономерности реакции полиликлизации и причины, обуславливающие специфическое кинетическое течение процесса твердофазной полиликлизации полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы различного химического строения, изучены сопутствующие структурно-химические превращения. Показано, что своеобразие данной реакции в значительной мере обусловлено протеканием ее в полимерном твердом теле. Полученные результаты позволили определить оптимальные условия проведения реакции термической циклизации полигидразидов с достижением максимальных степеней превращения при сведении к минимуму побочных процессов.

В настоящее время термическая твердофазная полиликлизация является одним из распространенных методов получения термостойких полимеров циклоцепного строения: полиимидов, полибензоксазолов, поли-1,3,4-оксадиазолов, полиимидазопирролонов и т. д. Как отмечено в [1–4], проведение реакции в твердом полимерном теле в изотермических условиях вызывает ряд специфических особенностей кинетического течения полиликлизации. Главная из них сводится к тому, что, несмотря на мономолекулярный характер циклодегидратации, константа скорости, рассчитанная по уравнению реакций первого порядка, монотонно убывает по мере протекания процесса, что приводит к практическому прекращению реакции на различных стадиях превращения в зависимости от температуры. Однако наличие определенного количества незациклизованных фрагментов, являющихся «слабыми», «дефектными» местами полимерной цепи, вызывает преждевременное течение низкотемпературных деструкционных процессов [5, 6], вследствие чего практическая ценность получаемых таким методом материалов понижается. Поэтому только подробное рассмотрение специфики кинетического течения реакции позволяет определить оптимальные условия ее проведения.

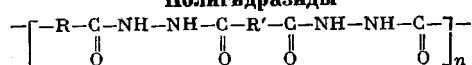
Цель данной работы – изучение причин, вызывающих такое специфическое кинетическое поведение при твердофазной циклизации полигидразидов аморфной структуры* в соответствующие поли-1,3,4-оксадиазолы.

Результаты и их обсуждение

Кинетику реакции циклообразования оценивали по скорости выделения воды с помощью весов Мак-Бена в изотермических условиях по методике, описанной ранее [4]. Характеристика исходных полигидразидов

* В работе рассмотрен также пример, иллюстрирующий влияние кристаллической структуры исходного полигидразида на кинетику превращения.

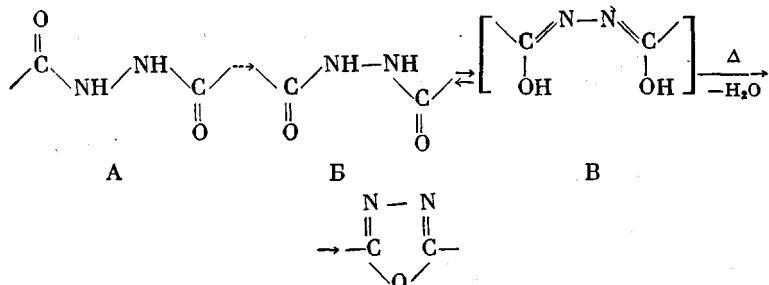
Полигидразиды



Обозначение полимера	R	R'	$\eta_{\text{пр}, \text{дл/г}}$ (0,5%-ный раствор в ДМАА при 25°)	$T_c, ^\circ\text{C}$ (вычислено по [11])	Метод получения
I			1,26	220	[7]
II			1,76	174	[8]
III			0,9	235	[7]
IV			0,8	—	[9]
V			0,4	—	[10]

приведена в таблице *. Кинетические кривые «степень превращения P – время реакции» (рис. 1, а) независимо от структуры элементарного звена полигидразида идентичны и носят «предельный» характер, т. е. для каждой температуры существует определенная максимальная степень превращения и увеличение времени изотермического прогревания не приводит к ее возрастанию.

Вместе с тем известно, что реакция циклодегидратации низкомолекулярных аналогов полигидразидов – диацилгидразинов в растворе [12] и расплаве [13] протекает количественно и описывается кинетическими уравнениями реакций первого порядка, а реализация ее связана с амидо-имидольной тautомерией гидразидного фрагмента [14].



Подтверждения этого предположения можно найти в работах по исследованию термической циклодегидратации ароматических и жирноароматических полигидразидов [9, 15, 16].

Естественно, что достижение переходного состояния реакции в твердом полимерном теле облегчается, если конформация гидразидного фрагмента близка к *циклоформе Б*.

* Авторы выражают глубокую признательность С. В. Виноградовой, Д. Р. Тур, Н. И. Бекасовой и Д. П. Кунчулли за любезно предоставленные для исследования полигидразиды.

Однако, как показывает анализ пространственных моделей [17] и конформационные расчеты цепей аналогичного строения [18], наиболее выгодной с точки зрения внутримолекулярных взаимодействий является *транс*-форма гидразидного фрагмента А, поскольку в конформациях, близких к цисоидным (типа Б), основной вклад в энергию напряжения вносит отталкивание атомов кислорода и углерода.

В твердом полимерном теле благодаря эффектам упаковки *транс*-форма гидразидных фрагментов становится еще более выгодной. В таком случае реализации переходного состояния реакции должна предшествовать поворотная изомерия гидразидного фрагмента. Однако вследствие кооперативного характера взаимодействия в твердых полимерах эффект поворотной изомерии, связанный с элементами вращения вокруг связи N—N, может иметь место лишь выше температуры стеклования полигидразида и, следовательно, должен лимитировать вероятность реализации акта циклообразования. Это подтверждается экспериментально наблюдаемыми фактами осуществления циклизации исходных полигидразидов при температурах, превышающих их T_c [4, 11], а циклогидратация диацилгидразинов различного химического строения протекает лишь выше их температуры плавления [13].

Таким образом, реакция циклизации полигидразидов должна идти через переходное состояние, близкое к структуре енольной формы, реализации которой способствует цисоидная конформация гидразидного фрагмента В.

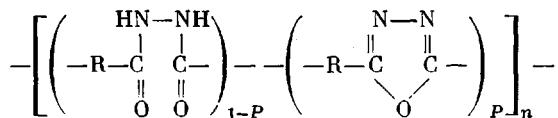
На рис. 1, б приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых циклизации полимеров I–III. Несмотря на мономолекулярный характер реакции, константа скорости, рассчитанная по уравнению реакций первого порядка, не является константой процесса циклизации, так как уменьшается с ростом степени превращения. Для выявления характера этой зависимости было проведено дифференцирование исходных кинетических кривых [4]. Величина константы скорости превращения

$$\text{полимера } k_p = \frac{dP}{dt \cdot (1 - P)}, \text{ содержащего } P \text{ 1,3,4-оксадиазольных фрагментов,}$$

в начале изотермического процесса изменяется крайне незначительно (до определенной степени превращения, зависящей от температуры реакции), а далее интенсивно уменьшается с ростом степени циклизации вплоть до практического прекращения процесса.

Такое непостоянство величины константы циклизации мы связывали с изменением подвижности цепей полимера в результате повышения их жесткости за счет превращения линейных гидразидных фрагментов в циклические 1,3,4-оксадиазольные и увеличения содержания последних в процессе превращения.

Поскольку процесс твердофазной циклизации полигидразидов является случаем неравновесной поликонденсации [19], то можно представить его как осуществление акта циклообразования в каждый момент реакции как бы в полимерной цепи новой структуры, строение которой может быть представлено следующим образом:



В таком случае увеличение содержания 1,3,4-оксадиазольных фрагментов в цепи, как было показано ранее, вызывает возрастание жесткости у полимеров такой разновидности структуры [20], критерием которого может являться наблюдаемое увеличение модуля упругости и температуры стеклования. Это в свою очередь приводит к уменьшению числа связей, способных к внутреннему вращению, увеличению вязкости системы, вплоть до застекловывания [11, 21].

Анализ зависимости температур стеклования полимеров различной степени циклизации T_c^P и k_p от степени превращения для полигидразида I, представленной на диаграмме, аналогичной рассмотренной ранее [21] (рис. 2), показывает, что в начале реакции наблюдаемое максимальное значение k_p связано с тем, что полимерные цепи находятся в высокоэластическом состоянии, вклад эффекта ожесточения сравнительно не-

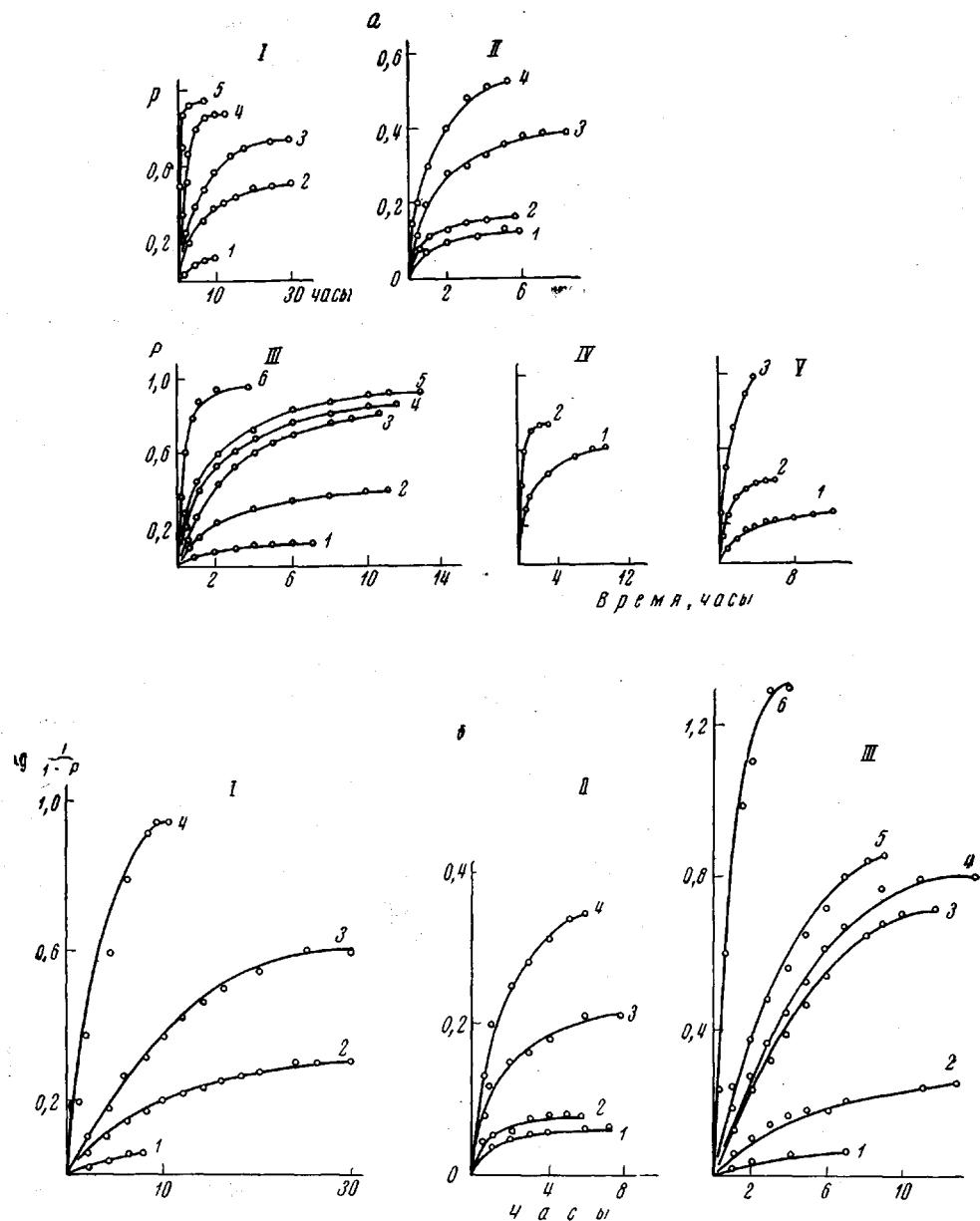


Рис. 1. Кинетические кривые циклизации полигидразидов I–V (а) и полулогарифмические анаморфозы кривых полигидразидов I–III (б)

Температура, °С: I: 1 — 240, 2 — 260, 3 — 280, 4 — 305, 5 — 315°; II: 1 — 180, 2 — 210, 3 — 225, 4 — 235°; III: 1 — 240, 2 — 270, 3 — 300, 4 — 310, 5 — 320, 6 — 340°; IV: 1 — 267, 2 — 300°; V: 1 — 238, 2 — 265, 3 — 280°

велик и, следовательно, возможность осуществления переходного состояния реакции облегчена.

По мере протекания циклизации происходит увеличение содержания оксадиазольных фрагментов; при этом величина T_c^P возрастает, приближаясь к температуре реакции, вследствие чего способность гидразидных фрагментов к поворотной изомерии вокруг связи N—N понижается, что приводит к резкому падению величины k_p . Наконец, когда величина T_c^P становится соизмеримой с температурой процесса циклизации, реакция практически заканчивается вследствие застекловывания полимера. Поэтому, чем выше температура проведения реакции, тем при более высоком

ком содержании оксациазольных фрагментов наступает застекловывание такого полимера разнозвенного строения. Последнее и определяет величину предельно достигаемой степени превращения при данной температуре.

Определение величины энергии активации, проведенное для одинаковых степеней циклизации, показывает, что экспериментальные точки в аррениусовых координатах укладываются на прямую. Такое соблюдение

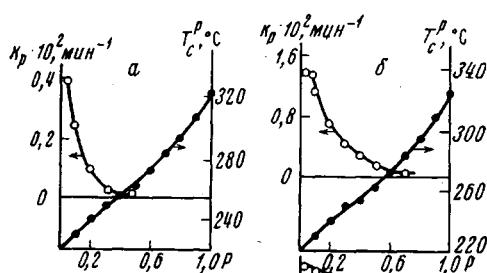


Рис. 2

Рис. 2. Изменения T_c^P и k_p в процессе циклизации гидразида I при 255 (a), 270 (b), 285 (c) и 300° (d)

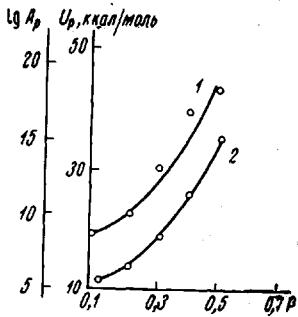


Рис. 3

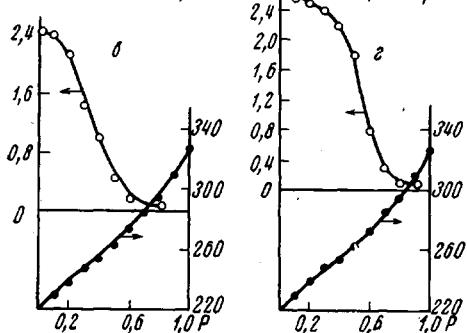


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость энергии активации U_p (1) и логарифма предэкспоненты $\lg A_p$ (мин^{-1}) (2) от степени циклизации для полигидразида III

Рис. 4. Влияние ориентационной вытяжки на завершенность циклизации полигидразидов I (1-3) и II (4-5):

1, 3 и 5 — ориентированные, 2, 4 — изотропные пленки. Температура ориентации, °С: 1 — 280, 3, 5 — 240°, температуры реакции циклизации: 1-3 — 285°; 4, 5 — 225°

линейности функции подтверждает, что в пределах каждого элементарного акта соблюдаются кинетические закономерности реакции первого порядка. Однако с ростом степени превращения, величина эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя не сохраняется постоянной, а возрастает по мере увеличения содержания циклических фрагментов (рис. 3).

Таким образом, в ходе реакции твердофазной полицецилизации происходит не только исчерпание исходного вещества, но и постоянное изменение термодинамического состояния полимерного твердого тела за счет увеличения жесткости полимерных цепей в ходе реакции. Поэтому с ростом степени превращения конфигурация фрагмента цепи, необходимая для осуществления акта циклизации, в каждый последующий момент реакции реализуется с нарастающими трудностями. Следовательно, участие в реакции на всем ее протяжении в каждый последующий момент как бы неидентичных по своему термодинамическому состоянию полимер-

ных цепей определяет изменение реакционной способности гидразидных групп к внутримолекулярной циклизации и является главной причиной своеобразия кинетического течения реакции поликлинизации.

В связи с этим несомненно, что на кинетику циклизации будет оказывать влияние структурная предыстория исходного полимера — в первую очередь степень его упорядоченности. При этом, по-видимому, чем выше

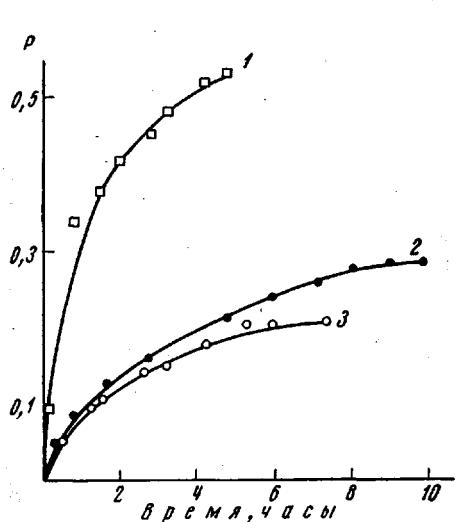


Рис. 5

Рис. 5. Влияние структурной упорядоченности на течение процесса циклизации полигидразида II при 235° :

1 — аморфный полигидразид, 2—3 — кристаллический с плотностью $1,356$ (2) и $1,368 \text{ г/см}^3$ (3)

Рис. 7. Кинетическая кривая циклизации полигидразида I при 325° (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

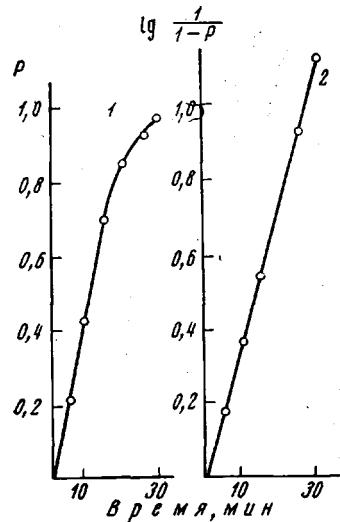


Рис. 7

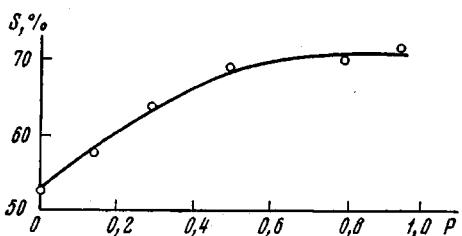


Рис. 6. Изменение степени ориентации S по полигидразида II в процессе циклизации

упорядоченность структуры в изотермических условиях реакции, тем ощущимее будет прослеживаться это влияние.

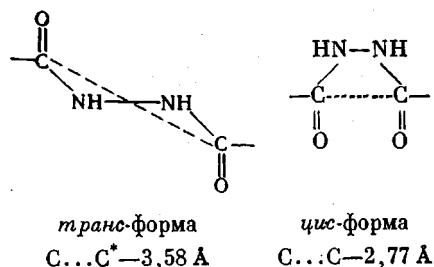
Влияние структурных (конформационных и надмолекулярных) факторов на кинетику течения поликлинизации составляет следующую специфическую особенность таких реакций. Явления ориентации, кристаллизации, приводящие к возникновению более упорядоченной структуры с обедненным конформационным набором, должны препятствовать течению поликлинизации, что кстати наблюдалось в работе [22]. На рис. 4 приведены кинетические кривые циклизации аморфных ориентированной и изотропной пленок полигидразида I (степень вытяжки 40%, 280°). Естественно, что влияние эффектов ориентации на кинетику циклизации ощущимы лишь при условии, что исходная ориентированная структура будет сохраняться при изотермическом проведении циклизации — это приводит к уменьшению величины предельно достигаемой степени и ско-

ности циклизации при температуре реакции, меньшей или равной температуре вытяжки (кривая 1). В противном случае — при температуре реакции, превышающей температуру ориентационной вытяжки, вследствие активного протекания релаксационных процессов, дезориентации, подобные эффекты не наблюдаются (кривые 2, 3).

Еще большее влияние на кинетику процесса оказывает кристаллическая структура исходного полигидразида. На рис. 4 приведены кинетические кривые превращения полигидразида II в условиях, когда возникающий в ходе реакции поли-1,3,4-оксадиазол не кристаллизуется (температура реакции $< T_c$ полиоксадиазола). Кривая 4 характеризует кинетику превращения исходного аморфного полигидразида II; возникающий полимер разнозвенного строения также обладает аморфной структурой. Если исходный полигидразид закристаллизовать низкотемпературной обработкой в парах растворителя, но так чтобы не прошла частичная циклизация (последнее контролировали с помощью ИК-спектроскопии) или с помощью ориентационной вытяжки, то предельно достигаемое значение степени превращения убывает вдвое, а скорость циклизации также существенно уменьшается (кривая 5).

Интересно отметить, что чем более упорядочена структура исходного полигидразида, тем интенсивнее влияние предыстории на кинетику реакции; критерием меры упорядоченности для исходных полигидразидов служила величина плотности (рис. 5). Следовательно, чем выше степень упорядоченности структуры исходного полигидразида, тем с большими трудностями протекает процесс циклизации.

Следующая важная особенность течения реакции твердофазной поликлизации обусловлена химической природой реакции циклодегидратации гидразидных групп в 1,3,4-оксадиазольные циклы. Анализ литературных и экспериментальных данных показывает, что процесс циклообразования сопровождается сокращением длины гидразидного фрагмента при превращении его в 1,3,4-оксадиазольный. Величина этого сокращения была оценена нами экспериментально путем измерения изменения периода идентичности в одноосноориентированных образцах поли-(*n,n'*-дифениленоксид) гидразида и поли-2,5-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола и составляла 1,2 Å [23], а также расчетным путем, исходя из данных электронографического и рентгеноструктурного анализов молекулы диформилгидразина, моделирующего в первом приближении гидразидный фрагмент в *транс*- и *цик*-конформациях [17].



Такое сокращение длины циклизующегося фрагмента полимерной цепи (~40%) в полимерном твердом теле в процессе реакции, сопровождаемой постоянным повышением жесткости полимерных цепей, приводит к накоплению внутренних усадочных напряжений, создающих дополнительные стericкие трудности для осуществления переходного состояния реакции циклизации.

* Рассчитано нами на основании величин длин связей и валентных углов, приведенных в работе [17].

Экспериментально возникновение внутренних напряжений подтверждается усадкой пленок полигидразида при проведении циклизации в свободном состоянии, а также увеличением ориентационных эффектов, оцениваемых с помощью рентгеноструктурного анализа [24] при проведении циклизации на вытянутых образцах пленок в изометрических условиях. На рис. 6 приведена кривая изменения степени ориентации в процессе циклизации полигидразида II (температура вытяжки 240°, циклизация – 300°).

Следовало бы ожидать, что проведение реакции при температурах, близких к температуре стеклования конечных поли-1,3,4-оксадиазолов, позволило бы избежать влияние причин, осложняющих течение твердофазной полициклизации – повышения жесткости полимерных цепей за счет увеличения содержания в них циклических фрагментов и увеличения внутренних напряжений. Действительно, в таких условиях полимерные цепи на всем протяжении реакции находятся в высокоэластическом состоянии и поэтому влияние эффектов ожестчения сравнительно невелико; кроме того, высокоэластическое состояние обеспечивает достаточно большие скорости релаксации внутренних напряжений. Вследствие этого временную зависимость величины $\lg(1/1-p)$ достаточно надежно можно аппроксимировать прямой [12], что и иллюстрирует рис. 7, на котором представлена кинетическая кривая циклизации в полулогарифмических координатах для полигидразида I при температуре реакции 325°, равной температуре стеклования соответствующего поли-1,3,4-оксадиазола.

Однако известно, что для большинства ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов аморфной структуры температура стеклования практически совпадает с температурой начала их химического разложения [5, 22] 380–400°, а следы продуктов гидролитического распада по гидразидному фрагменту для ароматических полигидразидов, как было ранее показано нами, наблюдаются уже при 300–350° [25]. Поэтому реакция, проводимая при $T > 350^\circ$, протекает в жестких условиях и должна сопровождаться различными вторичными реакциями, поскольку скорости конкурирующих реакций циклизации и деструкции гидразидного фрагмента становятся соизмеримыми.

Таким образом, оптимальные условия проведения термической циклизации полигидразидов ограничены температурной областью между температурами размягчения и начала разложения исходного полигидразида. Следовательно, четвертая причина, обусловливающая «предельный» характер конверсии при твердофазной полициклизации, может быть связана с тем, что температура, при которой начинается гидролитическое разложение гидразидных фрагментов, меньше температуры стеклования цевого 1,3,4-оксадиазола, при которой устраняются ранее разобранные кинетические затруднения достижения количественного превращения. В этом случае предельно достижимая степень превращения будет реализоваться при проведении реакции при температурах, соизмеримых с температурой начала химического разложения исходного полигидразида. Следовательно, в случае, когда она близка к температуре стеклования исходного полигидразида, термическая циклизация вообще не осуществляется.

Таким образом, кинетическое течение процесса твердофазной полициклизации полигидразидов определяется не только реакционной способностью участвующих в циклизации групп, но и химическим строением и термодинамическим состоянием цепи, в которой этот процесс протекает в конкретный момент реакции.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1965.
2. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
3. Е. И. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
4. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
5. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 211.
6. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
8. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
9. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1147, 1825, 1964.
10. Д. П. Кунчулля, В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A12, 2467, 1970.
11. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Докл. АН СССР, 197, 597, 1971.
12. А. Н. Греков, Д. К. Яровой, В. В. Медведев, Ж. органич. химии, 5, 1216, 1969.
13. В. А. Янчевский, А. Н. Греков, К. А. Корнеев, Л. М. Романишина, Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», стр. 107.
14. R. Stolle, J. Prakt. Chem., 68, 30, 1903.
15. A. H. Frazer, I. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1649, 1966.
16. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
17. V. Tomite, C. H. Koo, J. Nitta, Acta-Cristallogr., 11, 774, 1958.
18. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 107.
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A13, 367, 1971.
20. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
21. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2007, 1971.
22. А. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», 1971.
23. С. А. Астафьев, Г. Л. Берестнева, В. В. Крылова, Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 126.
24. Д. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
25. В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A15, 2662, 1973.