

УДК 541(64+127):542.954

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ
ПРОЦЕССА ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ПОЛИИМИДЫ*И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин,
А. Н. Праведников*

Исследована кинетика термической циклизации поли-(4,4'-дифенилоксидипиромеллитамидокислоты), содержащей различные растворители. Установлено, что скорость циклизации полимера зависит от природы растворителя и уменьшается в ряду N-метилпирролидон > диметилацетамид > диметилсульфоксид. Показано, что константа скорости циклизации поли-(4,4'-дифенилоксидипиромеллитамидокислоты) в начальный период процесса практически не зависит от степени превращения, а затем монотонно уменьшается. Это связано с переходом полимера в стеклообразное состояние при достижении определенной для данной температуры степени циклизации, величина которой зависит от природы присутствующего в полиамидокислоте растворителя.

Исследование термической циклизации полиамидокислот в полииимида посвящено сравнительно много работ [1—4], однако в этой проблеме остается целый ряд нерешенных вопросов. В частности, довольно противоречивы данные по кинетике процесса [2—4], отсутствуют достаточно надежные сведения о максимально возможной степени циклизации, неясна роль растворителя, удерживаемого полиамидокислотой. Последнее обстоятельство связано с тем, что полиамидокислоты, получаемые в виде пленок отливкой из реакционных растворов, содержат существенное количество растворителя. По данным [2], содержание растворителя в пленке поли-(4,4'-дифенилоксидипиромеллитамидокислоты), отлитой из раствора полимера в диметилацетамиде (ДМАА), составляет 28 вес. %, что соответствует равномольному соотношению ДМАА:карбоксиамидная группа. Причем сушка в вакууме при комнатной температуре не приводит к уменьшению этой величины, а при повышении температуры удаление растворителя сопровождается реакцией циклизации. Эти факты указывают на необходимость рассмотрения процесса циклизации полиамидокислот с учетом природы присутствующего в полимере растворителя. Поэтому нами была исследована кинетика циклизации пленок полипиромеллитамидокислоты, отлитых из ее растворов в различных растворителях. Кроме того, предпринята попытка оценить максимальную степень превращения, которая может быть достигнута при циклизации полипиромеллитамидокислот.

Изучение кинетики термической циклизации полипиромеллитамидокислоты проводили методом ИК-спектроскопии по изменению оптической плотности образца при 728 см^{-1} (полоса поглощения, характерная для имидного цикла). Использовали образцы в виде пленок, толщиной 3—5 мкм, отлитых на германиевые пластинки размером $12 \times 25 \times 0,5 \text{ мм}$. Циклизацию проводили непосредственно в кюветном отделении спектрометра UR-10 в специально сконструированной ячейке (рис. 1). Германиевую пластинку 1 с нанесенной на нее полиамидокислотной пленкой вводили с помощью рамки-держателя 2 в предварительно нагретый до определенной температуры (электронагреватель 7) латунный блок 3, помещенный в кожух из асбоземента 6. Температуру блока поддерживали с помощью терморегулятора ППР-4, соединенного с термопарой 4. Температуру образца контролировали термопарой 5, плотно прижатой к

пленке плоской пружиной из фосфористой бронзы. Спектры записывали через определенные промежутки времени (100–200 сек.), при этом в качестве образца сравнения использовали германиевую пластинку, помещенную в аналогичную ячейку, нагретую до той же температуры. Это давало возможность определять истинную оптическую плотность пленки полиамидокислоты без введения поправочных коэффициентов, учитывающих собственное поглощение и излучение германиевых пластинок в условиях опыта [5]. Следует отметить, что преимущество использованного нами метода наблюдения кинетики циклизации состояло в сохранении размера

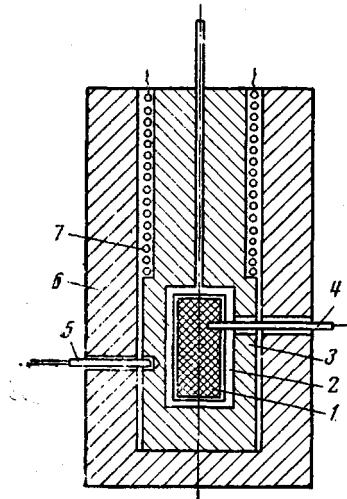


Рис. 1

Рис. 1. Ячейка для исследования кинетики циклизации пленок полиамидокислот методом ИК-спектроскопии

Рис. 2. Зависимость $f_{\text{цикл}}$ от времени реакции для ПАК-I (а), ПАК-II (б) и ПАК-III (в):

а: 1 — 154, 2 — 160, 3 — 168, 4 — 175°; б: 1 — 145, 2 — 154, 3 — 160, 4 — 166, 5 — 175, 6 — 186°; в: 1 — 134, 2 — 146, 3 — 158, 4 — 172°

пленки, нанесенной на германиевую пластинку в процессе циклизации. Это позволяло избежать ошибок, связанных с изменением количества циклизующихся звеньев в единице объема пленки в результате ее усадки при циклизации в свободном состоянии.

Циклизацию полиамидокислот проводили в интервале температур 130–180°. После окончания кинетических измерений образцы выдерживали для завершения циклизации в течение 30 мин. при 300°. За степень циклизации принимали отношение D_t/D_{300} , где D_t — оптическая плотность образца к моменту времени t от начала реакции, а D_{300} — оптическая плотность образца, прогретого при 300° в течение 30 мин. Для определения интенсивности полосы поглощения при 728 см⁻¹ использовали базисную линию между 710 и 750 см⁻¹.

Поли-(4,4'-дифенилоксидипиромеллитамидокислоту) получали поликонденсацией пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в различных растворителях (диметилсульфоксид (ДМСО), ДМАА и N-метилпирролидон (МН)) по методике [6]. Полиаминоимиды получали поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилового эфира со смесью пиромеллитового диангидрида и хлорангидрида тримеллитовой кислоты в ДМАА. Суммарная концентрация реагентов составляла 15 вес. %. Из реакционных растворов отливали пленки на германиевые пластинки и сушили их при 80° в течение 1 часа, а затем при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса. Логарифмическая вязкость растворов полипирамеллитамидокислоты составляла 0,6–1,0 дL/g (0,5 г полимера/100 мл растворителя).

Исходные соединения и растворители очищали обычными методами. Температуры плавления реагентов соответствовали литературным данным.

4,4'-Диаминодифениловый эфир-N-D₄ получали по следующей методике. 0,0075 моля 4,4'-диаминодифенилового эфира растворяли в 0,9 моля жидкого ND₃ при комнатной температуре. После отгонки аммиака полученный дейтерированный 4,4'-диамино-

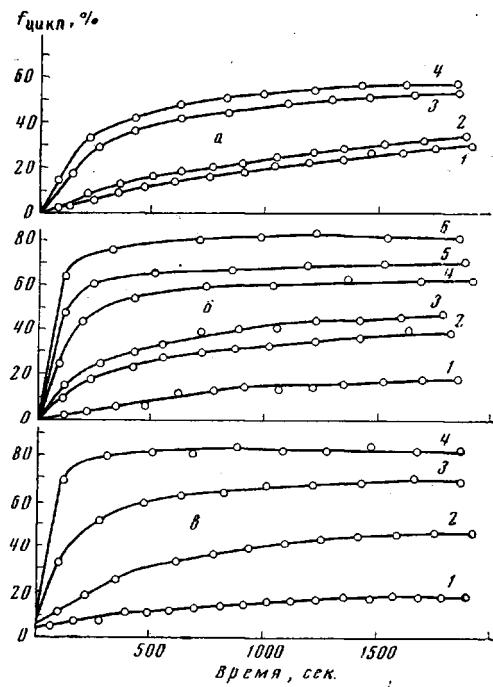


Рис. 2

дифениловый эфир дважды сублимировали в вакууме; т. пл. 191–192°, содержание дейтерия 26 ат. % (80% в расчете на две аминогруппы). Анализ образцов на содержание дейтерия проводили капельным методом [7].

ИК-спектры полиамидоимидов записывали на приборе Perkin – Elmer 501.

На рис. 2 представлена зависимость степени циклизации $f_{\text{цикл}}$ от времени реакции при различных температурах для поли-(4,4'-дифенилоксидпиромеллитамидокислоты), содержащей соответственно ДМСО (ПАК-I), ДМАА (ПАК-II) и МП (ПАК-III). Видно, что кинетические кривые характеризуются «запределиванием», т. е. замедлением процесса при степенях конверсии, существенно меньших 100%. Это становится особенно наглядным при проведении циклизации в области сравнительно высоких температур (160–180°). Сравнение кинетических кривых показывает, что скорость циклизации полиамидокислоты при одинаковых температурах различна и изменяется в зависимости от содержащегося в ней растворителя в следующем порядке: ПАК-I < ПАК-II < ПАК-III. На основании кинетических кривых были построены зависимости константы скорости мономолекулярной реакции циклизации полиамидокислоты $k_{\text{ц}}$ от степени превращения (рис. 3). Если рассмотреть поведение $k_{\text{ц}}$ при циклизации ПАК-III (рис. 3, в), то можно отметить, что в начальный период процесса $k_{\text{ц}}$ практически не меняется с конверсией, однако после достижения определенной степени циклизации (величина которой зависит от температуры и возрастает с ее увеличением) $k_{\text{ц}}$ начинает монотонно уменьшаться. Так, изменение $k_{\text{ц}}$ при температурах 134, 146 и 160° происходит при 10, 25 и 40% превращения соответственно. При низких температурах, в частности при 134°, наблюдается ступенчатое изменение константы скорости. Аналогичный характер носит зависимость $k_{\text{ц}}$ от степени конверсии для ПАК-I и ПАК-II (рис. 3, а, б).

Уменьшение $k_{\text{ц}}$ в процессе циклизации полиамидокислот было обнаружено ранее [4]. Основное отличие наших результатов состоит в постоянстве значений $k_{\text{ц}}$ в начальный период реакции, в то время как по данным [4] $k_{\text{ц}}$ непрерывно уменьшается в течение всего процесса, несмотря на то, что в обоих случаях циклизацию проводили в изотермических условиях в одном температурном интервале. В большем согласии с полученными результатами находятся данные Кройца с сотр. [2], по мнению которых процесс циклизации может быть разделен на две последовательные стадии — быструю и медленную мономолекулярные реакции. Каждая из них характеризуется постоянным значением $k_{\text{ц}}$, которое изменяется скачкообразно при переходе от одной стадии к другой. Такой ступенчатый характер изменения $k_{\text{ц}}$ мы наблюдали при проведении циклизации в области сравнительно низких температур (130–155°) (рис. 3). Однако при более высоких температурах после достижения определенной степени циклизации начинается непрерывное уменьшение $k_{\text{ц}}$. Возможно, что ступенчатое изменение константы скорости при низких температурах связано с особенностями удаления растворителя из циклизующегося полимера; используемые растворители имеют сравнительно высокие температуры кипения и, по-видимому, задерживаются в полимере. Пластифицирующее действие растворителей препятствует переходу полимера в стеклообразное состояние.

Таким образом, полученные нами кинетические данные хорошо согласуются с представлениями об изменении физического состояния полимера в процессе циклизации [4]. Уменьшение гибкости макромолекул при образовании имидных циклов приводит к переходу полимера в стеклообразное состояние, в результате чего происходит уменьшение $k_{\text{ц}}$. Это обуславливает предельный характер кинетических кривых (рис. 2). Отмеченные закономерности, по-видимому, являются общими для твердофазных реакций внутримолекулярной циклизации форполимеров в полигетероциклы. Так, ранее они были обнаружены для реакций циклизации поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы [8] и полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы [9]. Можно полагать, что именно с этим связана невозможность достижения в ряде случаев, в частности при получении пирронов, 100%-ной степени циклизации.

Как уже отмечено выше, полиамидокислоты прочно удерживают растворители амидного типа [2]. В случае поли-(4,4'-дифенилоксидпиро-

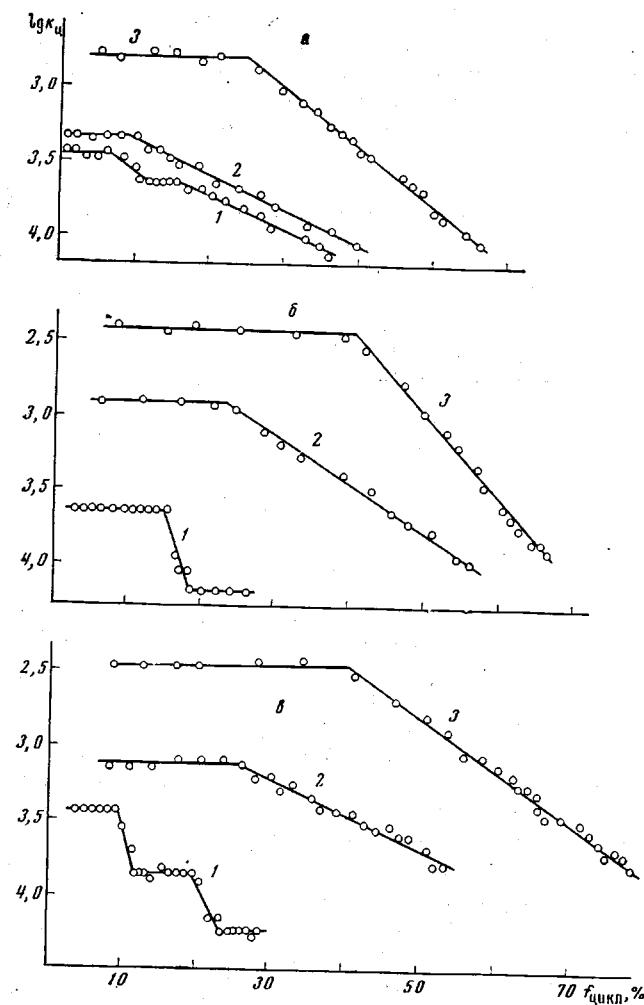


Рис. 3. Зависимость $\lg k_n$ от степени циклизации для ПАК-I (а), ПАК-II (б) и ПАК-III (в):

а: 1 — 154, 2 — 160, 3 — 168°; б: 1 — 145, 2 — 160, 3 — 166°; в: 1 — 134, 2 — 146,

3 — 160°

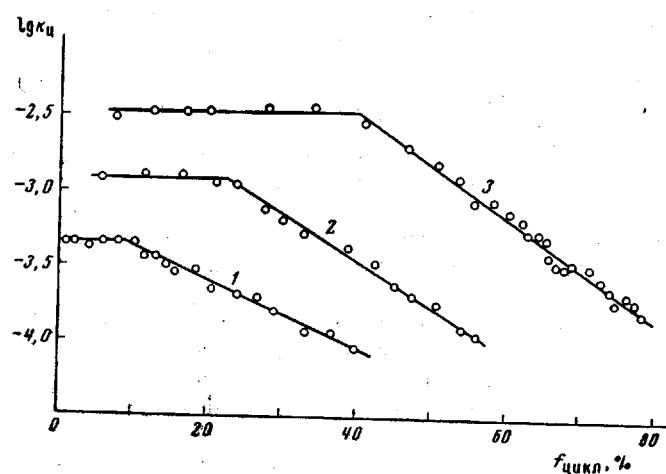


Рис. 4. Зависимость $\lg k_n$ от $f_{\text{цикл}}$ при 160° для поли-(4,4'-дифенилоксид-пиromеллитамидокислоты), содержащей ДМСО (1), ДМАА (2) и МП (3)

меллитамидокислоты), полученной нами в ДМСО, содержание растворителя по данным элементного анализа на серу * составляет 13 вес. %. Это соответствует равномольному соотношению ДМСО : карбоксиамидная группа. Следовательно, кислотно-основное взаимодействие между карбоксильной группой и растворителями основного характера обуславливает образование устойчивых ассоциатов состава 1 : 1.

На рис. 4 представлена зависимость $k_{\text{ц}}$ от степени циклизации при 160° для полiamидокислотных пленок, отлитых из растворов в ДМСО, DMAA и МП. Видно, что для исследованных образцов различны как начальные значения $k_{\text{ц}}$, так и степени конверсии, при которых происходит уменьшение константы скорости. Так, при 160° излом зависимости $k_{\text{ц}}$ от степени превращения наблюдается при 9, 22 и 40% для ПАК-I, ПАК-II и ПАК-III соответственно. Это, по-видимому, связано с тем, что температура стеклования зависит от природы присутствующего в полiamидокислоте растворителя.

Константы скорости циклизации при 160° поли-(4,4'-дифенилоксидпиромеллитамидокислоты), содержащей различные растворители

Полиамидокислота	Растворитель	- ρK_a растворителя	$k_{\text{ц}} \cdot 10^4$, сек^{-1}
ПАК-I	ДМСО	0 [10]	3,88
ПАК-II	DMAA	0,19 [10]	7,75
ПАК-III	МП	0,92 [11]	23,7

В таблице приведены начальные значения $k_{\text{ц}}$ при 160°.

Как видно, изменение константы скорости циклизации полiamидокислоты антибатно изменению основности содержащегося в ней растворителя. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что с возрастанием основности растворителя свободная энергия системы в исходном состоянии понижается в большей степени, чем в активированном комплексе, вследствие чего увеличивается потенциальный барьер реакции.

Определенная на основании температурной зависимости начальных значений $k_{\text{ц}}$ энергия активации процесса циклизации поли-(4,4'-дифенилоксидпиромеллитамидокислоты), содержащей различные растворители, составляет 35 ± 5 ккал/моль. Значения ΔS^\ddagger положительны и находятся в пределах 7–11 э.ед. Сравнительно невысокая точность определения энергии активации не позволяет разделить влияние энергетического и энтропийного факторов на процесс циклизации ПАК-I–III.

Следует отметить результаты, полученные при исследовании кинетики циклизации пленки поли-(4,4'-дифенилоксидпиромеллитамидокислоты), отлитой из реакционного раствора полимера в DMAA, содержащем 1 вес. % LiCl. Начальная скорость циклизации такого образца при 160° более чем в два раза превышает начальную скорость циклизации ПАК-II при этой же температуре. Кроме того, переход полимера в стеклообразное состояние и связанное с этим уменьшение $k_{\text{ц}}$ наблюдается при более высоких степенях конверсии.

Поскольку константа скорости циклизации уменьшается в процессе превращения полiamидокислот в полиимиды, возникает вопрос о максимально возможной степени циклизации. Определенная на основании анализа продуктов деструкции степень циклизации Н-пленки (полиимida на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира) составляет 80% [12], однако это относится к промышленным образцам, технология получения которых неизвестна. Отсутствие в ИК-спектрах полиимидов четко выраженных полос поглощения амидных и карбоксильных групп дает основание большинству исследователей полагать, что процесс циклизации достигает степеней конверсии, близких к 100%. Это вызывает необходимость применения высокочувствительных методов для определения полноты превращения полiamидокислот в полиимиды. С этой целью нами был выбран метод изотопного анализа. Расчеты показывают,

* Авторы выражают благодарность И. К. Чудаковой за проведенный анализ полимера на содержание серы.

что использование для синтеза полиамидокислот ароматических диаминов, полностью дейтерированных по аминогруппе, и последующий анализ конечного полииамида на содержание дейтерия дает возможность определять ~0,3% незациклизованных звеньев. Однако в полиамидокислоте, полученной на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира-N-D₄ в растворе в DMAA, дейтерий не был обнаружен. Отдельными опытами было показано, что изотопный обмен водорода между дейтерированным диамином и DMAA не наблюдается в области температур 20–80°, при которых проводится синтез полимера и отливка пленок. Это указывает на то, что вымывание дейтерия растворителем происходит из карбоксильных и амидных групп полиамидокислоты. С целью сохранения дейтерия в полимере в качестве растворителя при синтезе полиамидокислот был использован дейтерированный DMSO (98,5% D). Содержание дейтерия в полииамиде, полученном циклизацией в условиях ступенчатого подъема температуры с выдержкой по 1 часу при 180, 200 и 300°, составляет 2,15%, что соответствует 92,5%-ной степени циклизации.

Аналогичные результаты были получены и при проведении циклизации в условиях постепенного подъема температуры до 300° со скоростями 2,5 и 1,5 град/мин. Уменьшение содержания дейтерия до 1,6% достигается при дополнительной термообработке пленки при 400° в течение 15 мин., т. е. в условиях, обычно используемых для улучшения механических свойств полимера. Это соответствует 95%-ной степени циклизации.

Следует отметить, что по данным элементного анализа исследуемый полииамид не содержит серу, т. е. исключена возможность появления дейтерия в образце в результате неполного удаления дейтерированного растворителя.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [13] для полииамидов аналогичного строения, а также в работе [14] для некоторых растворимых полииамидов модифицированной структуры.

Можно было ожидать, что наличие 5–7% незациклизованных звеньев в структуре полииамидов должно проявляться в их ИК-спектрах. Полосы поглощения связи C=O карбоксильной и амидной групп находятся в области карбонильного поглощения имидного цикла, что затрудняет их обнаружение. Поэтому основное внимание нами было уделено области частот 3300–3600 см⁻¹, где проявляются валентные колебания связей N—H и OH. В относительно толстых пленках полииамидов (40–50 мкм) в этой области спектра наблюдается поглощение при 3490 см⁻¹, которое может быть отнесено к колебаниям связей N—H амидной группы. Ее интенсивность I_1 , определяемая относительно оптической плотности полосы валентных колебаний ароматических связей C—H при 3070 см⁻¹ ($I_1 = D_{3490}/D_{3070}$), не зависит от режима термообработки и близка к 0,6. Однако тот факт, что не происходит сдвига этой полосы в низкочастотную область спектра при переходе к полииамиду, полученному на основе дейтерированного диамина, свидетельствует о том, что она не может быть отнесена к валентным колебаниям связи N—H. Вероятнее всего полоса при 3490 см⁻¹ является обертоном интенсивной полосы карбонильного поглощения при 1730 см⁻¹.

Помимо полосы при 3490 см⁻¹ в этой области спектра имеется значительно менее интенсивная полоса при 3375 см⁻¹. Для выяснения ее природы и возможности использования с целью определения содержания незациклизованных звеньев нами были получены полииамиды с определенным числом амидных звеньев. Это было достигнуто путем замены части пиromеллитового диангидрида (1–5 мол. %) хлорангидридом тримеллитовой кислоты. В ИК-спектрах полученных таким образом полииамилоимидов также наблюдается полоса при 3375 см⁻¹, при этом ее интенсивность (D_{3375}/D_{3070}) возрастает с увеличением содержания введенных в полииамид амидных звеньев. Это дает основание отнести ее к колебаниям связей N—H амидных групп. Значение D_{3375}/D_{3070} для полииамилоимидов, полученных с заменой

5 мол. % пиromеллитового диангидрида хлорангидридом тримеллитовой кислоты (т. е. содержащих не менее 2,5% амидных звеньев), колеблется в пределах 0,14–0,19. В то же время в немодифицированном полиимиде, полученным в аналогичных условиях, оно меняется от 0,07 до 0,17. Эти данные относятся к полиимидам, полученным циклизацией ПАК-II при нагревании до 300°. Термообработка полиимидов при 400° в течение 15 мин. уменьшает интенсивность полосы от 0,07 до 0,04. К сожалению, результаты определения интенсивности полосы 3375 cm^{-1} недостаточно хорошо воспроизводятся, что не позволяет использовать ее для точного расчета степени циклизации полимера.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
2. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2609, 1966.
3. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
4. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
5. Ф. Ф. Сухов, Диссертация, 1970.
6. G. M. Bowes, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
7. А. И. Шатейштейн, Е. А. Яковлева, Е. Н. Звягинцева, Я. М. Варшавский, Е. А. Израилевич, Н. М. Дыхло, Изотопный анализ воды, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 167.
8. И. Е. Карадаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
9. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. Н. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
10. Э. М. Арнетт, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 195.
11. P. Olavi, J. Virtanen, T. Södervall, Suomen kemistilehti, 40, 327, 1967.
12. S. D. Bruck, Polymer, 6, 49, 1965.
13. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 2309, 1971.
14. П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 702, 1973.