

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 10

УДК 541.64:542.953

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
ПОЛИГИДРАЗИДОВ В ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ

И. П. Брагина, В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева,
С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов,
В. В. Крылова

Исследована взаимосвязь между химическим строением полигидразидов (ПГ) аморфной структуры и величиной максимально достигаемой степени их циклизации методом термической полициклоцендесации. Показано, что реализация высоких степеней превращения исследованных ПГ в поли-1,3,4-оксадиазолы зависит от температуры размягчения целевых поли-1,3,4-оксадиазолов. Определены граничные температурные условия проведения реакции термической полициклоцендесации полимеров и модельных соединений методом пиролитической газовой хроматографии.

В настоящее время опубликовано значительное количество работ, посвященных исследованию закономерностей реакции термической полициклоцендесации, широко используемой для получения многих термостойких полимеров. Общей специфической особенностью течения этой реакции является достижение предельного значения величины степени циклизации в зависимости от температуры реакции [1-4].

Ранее проведенное нами исследование закономерностей термической циклизации полигидразидов (ПГ) показало, что «предельный» характер степени циклизации связан с ожесточением полимерных цепей вследствие превращения линейных гидразидных фрагментов в циклические 1,3,4-оксадиазольные и увеличения содержания последних в ходе реакции [5].

В связи с этим можно было предположить, что химическое строение исходного ПГ, определяющее в первую очередь характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий, способность отдельных фрагментов цепи к конфигурационным превращениям в твердом полимере, должно соответствующим образом влиять на закономерности реакции термической циклизации, поскольку в конечном счете химическое строение обуславливает гибкость полимерных цепей как исходного, так и целевого поли-1,3,4-оксадиазола (ПОД).

С целью выявления полимерной специфики этой реакции было проведено сравнительное изучение закономерностей реакции термической циклодегидратации низкомолекулярного аналога исследованных полигидразидов — N, N'-дibenзоилгидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в соответствующий *bis*-4',4''-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)-дифенилфталид и полигидразидов различного химического строения: поли-(4',4''-дифениленфталид) гидразид и смешанных полигидразидов, полученных на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (таблица). Использование для синтеза последних полимеров в качестве второго исходного агента дицарбоновой кислоты соответствующего строения или ее производного позволило последовательно проследить влияние гибкости полимерной цепи,

варьируемой наличием в ней шарнирных связей — простой эфирной связи (полимер III), длинных алифатических фрагментов (полимер IV), карбодовых группировок (полимер I) на кинетические закономерности реакции термической твердофазной полициклизации.

Изучение кинетики реакции циклизации модельного соединения было основано на количественном определении выделяющейся реакционной воды методом газовой хроматографии [8], качественный контроль за ходом превращения всегда осуществляли с помощью ИК-спектроскопии по появлению в спектре полос 970 и 1550 см^{-1} , присущих 1,3,4-оксадиазольному циклу, и колебанием $-\text{C}=\text{N}-$ в замкнутой системе [9].

Свойства исходных ПГ* общей формулы
...—R—CONHNHOC—R'—CONHNHOC... .

R	R'	Полимер**	η_{25}° в ДМАА, дл/г	T_c °, С		$P_{\text{пред при}}^{***}$ 320° , %
				ПГА***	ПОДА	
		I	0,9	235	390	85
		II	1,30	230	380	90
»		III	1,26	220	325	100
»		IV	1,32	100	220	100

* Растворители: ДМФ, ДМАА, N-метилпирролидон, пиридин, ДМСО, трикрезол,

** Метод получения ПГ описан в работе [6].

*** Значения T_c ПГ найдены расчетным путем [7].

Образование 1,3,4-оксадиазольного цикла наблюдалось лишь при температурах, превышающих температуру плавления N,N'-дibenзоилгидразида 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты. Циклизация протекала количественно и надежно описывалась уравнением реакций первого порядка (рис. 1), что находится в полном соответствии с представлениями о внутримолекулярном механизме данных превращений [10].

Кинетические кривые $P=f(\tau)$ (P — степень циклизации исследованных полигидразидов), полученные на основании измерения скорости выделения воды с помощью весов Мак-Бена в изотермических условиях аналогичны ранее полученным по методике, описанной нами в работе [11]. Все исследованные образцы представляли собой пленки толщиной 50 $\mu\text{м}$, были предварительно тщательно очищены от следов амидных растворителей, способных влиять на ход процесса (полноту удаления растворителей контролировали хроматографически [11]).

Растворимость всех исследованных полимеров на разных стадиях превращения позволяет считать, что реакция термической циклизации протекает по аналогичному внутримолекулярному механизму. В широком температурном диапазоне кинетические кривые носят «пределенный» характер [12], т. е. для каждой температуры существует определенная максимально достижимая степень превращения, и увеличение времени изотермического прогревания не приводит к ее возрастанию.

Криволинейный характер функции $\lg[1/(1-P)] = f(\tau)$ указывает на то, что эффективная константа скорости реакции термической полициклизации k_p , рассчитываемая по уравнению реакции первого порядка, не является постоянной величиной в процессе превращения и уменьшается с возрастанием степени циклизации вплоть до нуля [12].

Анализ кинетических кривых реакции циклизации полигидразидов I—IV показывает, что наличие простой эфирной связи (ПГ-III) или длинной

алифатической цепочки (ПГ-IV) в звене полимера приводит к существенному возрастанию скорости циклизации по сравнению с ПГ-II. Скорость циклизации ПГ-I несколько ниже скорости циклизации ПГ-II, что, по-видимому, связано с возрастанием межмолекулярного взаимодействия и кинетической жесткости цепи вследствие увеличения мольного содержания в ней карбовых фталидных группировок [13]. Расчет значений энергий активации полимеров с одинаковой степенью превращения позволил выявить, что влияние гибкости цепи на скорость процесса сопровождается изменением энергии активации процесса: с увеличением жесткости цепи энергия активации возрастает (рис. 2). Отличие в кинетике течения реакции термической полициклизации, выявляющееся при совместном рассмотрении

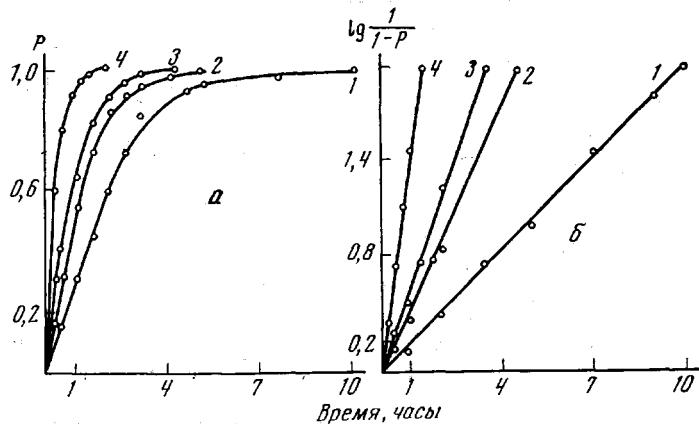


Рис. 1. а – Кинетические кривые циклизации N,N'-дibenзоилгидразида 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты при 260 (1); 290 (2); 300 (3) и 315° (4); б – полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых

полулогарифмических анаморфоз низкомолекулярного аналога (рис. 1, б) и ПГ [12], а также представления о внутримолекулярном механизме реакции циклизации позволяют считать, что специфика этой реакции обусловлена полимерной природой исходного реагента. Она проявляется в первую очередь в том, что в ходе реакции термической циклизации ПГ происходит не только исчерпание реакционных групп, участвующих в циклообразовании, но и постоянное изменение термодинамического состояния твердого полимерного реагента в результате увеличения жесткости цепей в процессе превращения линейных гидразидных фрагментов в циклические 1,3,4-оксадиазольные [5].

Следствием этого является застекловывание полимерного реагента в изотермических условиях проведения реакции, приводящее к дезактивации ряда функциональных групп, поскольку, как было показано ранее, в силу стерических трудностей реакция циклизации гидразидных фрагментов не имеет места в стеклообразном полимере [14].

Реализация высоких степеней превращения связана с протеканием реакции термической циклизации при температурах, близких к температуре размягчения конечных ПОД (таблица), однако такие температурные условия проведения реакции часто оказываются крайне жесткими, так как одновременно с основной реакцией при этом могут происходить различные деструктивные реакции по гидразидному фрагменту [8].

С целью определения граничных температурных условий проведения реакции термической полициклизации был осуществлен сравнительный газохроматографический анализ летучих продуктов деструкции ПГ-I, III и IV и N,N'-дibenзоилгидразида 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и бис-4',4"- (5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)дифенилфталида при 300–400°.

Сравнительный анализ продуктов газовыделения низкомолекулярных соединений, моделирующих гидразидный и 1,3,4-оксациазольный фрагменты, позволяет считать, что при температурах ниже 400° процессы циклодегидратации не осложняются деструктивными процессами разложения по 1,3,4-оксациазольному циклу [8].

Термический распад гидразидных фрагментов, не успевших зациклizоваться в изотермических условиях проведения реакции, как было показано нами ранее, приводит к выделению CO₂ и N₂ [8]. Следовательно, температурные условия реакции, при которых начинают количественно регистрироваться эти продукты, и определяют верхнюю температурную границу проведения реакции термической поликлизации. Следы продуктов тер-

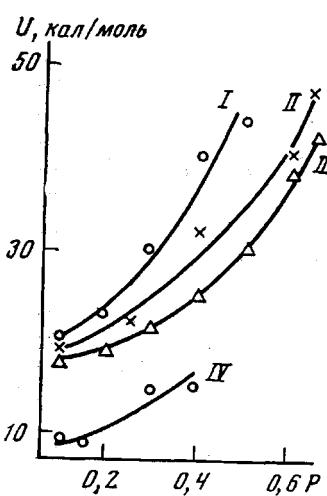


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость энергии активации циклизации от степени превращения для полигидразидов I–IV

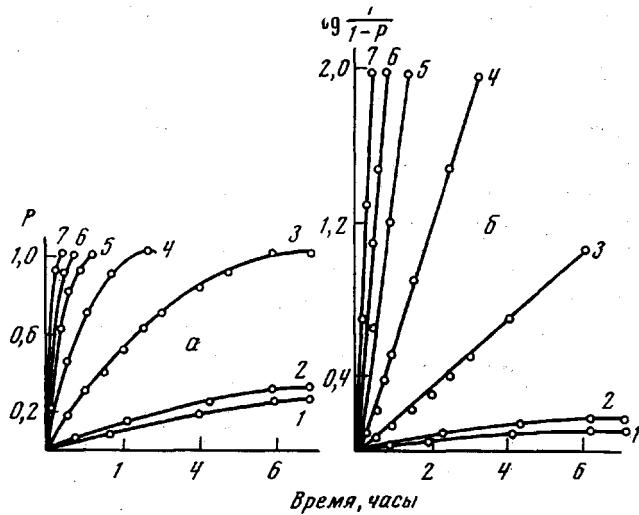


Рис. 3

Рис. 3. а – Кинетические кривые изменения степени циклизации полигидразида IV при 150 (1); 175 (2); 240 (3); 260 (4); 275 (5); 290 (6); 300° (7), б – полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых

мического распада по гидразидному фрагменту для всех исследованных ПГ наблюдаются уже при 330–350°* [8]. Поэтому реакции циклизации, проводимые выше этих температур, протекают в жестких условиях и должны сопровождаться побочными реакциями.

Из изложенного выше следует, что реальные условия проведения реакции термической циклизации ПГ ограничены температурной областью между расстекловыванием исходного ПГ и началом его термического разложения. Поэтому химическое строение исходного ПГ, определяющее в конечном счете подвижность полимерных цепей в твердой конденсированной фазе, существенным образом влияет на величину максимально достигаемой степени циклизации ПОД. Чем гибче цепь исходного ПГ, тем ниже его температура размягчения и тем, следовательно, более высоких степеней циклизации удается достигнуть при одной и той же температуре реакции (таблица), и наоборот, чем выше жесткость цепи исходного ПГ, тем выше его температура размягчения, тем уже температурная область, в которой может быть конкретно проведена реакция, и тем, следовательно, ниже величины степени циклизации, достижимые при получении ПОД методом термической циклизации ПГ.

* Термическая деструкция фталидной группировки, которая в результате распада выделяет газообразный CO₂, начинается при температурах, превышающих 420° [8].

Ранее мы неоднократно высказывали предположение, что проведение реакции термической циклизации при температурах, превышающих температуру размягчения ПОД, позволило бы получить практически полностью зациклизованный полимер, поскольку в таких условиях полимерный реагент на всем протяжении реакции находится в размягченном состоянии и поэтому влияние эффектов ожестчения сравнительно невелико [11]. Однако так как для большинства ПОД температуры размягчения близки или превышают температуру начала разложения полимера по гидразидному фрагменту (таблица), выбор объекта для подтверждения этого предположения представлял особые трудности. Их удалось преодолеть, синтезировав ПГ-IV, содержащий в своем звене длинный алифатический фрагмент $-(CH_2)_8-$, вследствие чего температура размягчения соответствующего ПОД значительно снизилась (до $\sim 220^\circ$), а термическая устойчивость исходного ПГ осталась неизменной ($330 \pm 350^\circ$). Это позволило в широком интервале температур (220 – 300°) в отсутствие деструктивных процессов наблюдать реакцию термической полициклизации, протекающую практически в вязкотекучем состоянии (рис. 3, кривые 3–7). В этом случае в отличие от твердофазового процесса циклизации (рис. 3, кривые 1–2) превращение ПГ было количественным, а зависимость $lg[1/(1-P)] = f(\tau)$ – линейной, т. е. в вязкотекучем состоянии полимера реакция внутримолекулярной циклизации описывалась уравнением реакции первого порядка. Энергия активации оставалась постоянной на протяжении всего процесса и составляла ~ 34 ккал/моль.

Таким образом, трудности реализации $\sim 100\%$ -ных степеней циклизации ПОД, получаемых методом термической циклизации ПГ, обусловлены тем, что температуры, при которых начинается разложение гидразидных фрагментов, в большинстве случаев ниже температур размягчения целевых ароматических ПОД. Вследствие этого устрашаются ранее разобранные кинетические затруднения для достижения количественного превращения ряда ПГ в ПОД [12]. Поэтому предельно достигаемая степень циклизации при $\sim 320^\circ$ у ПГ-I составляет $\sim 85\%$. ПГ-II $\sim 90\%$, а ПГ-III приближается к 100. Термическая устойчивость таких зациклизованных полимеров, очевидно, будет определяться не столько термической устойчивостью гетероциклических, сколько термической устойчивостью гидразидных фрагментов. Как показало изучение термической устойчивости исследованных нами полимеров по методике [8] (навеска образца полимера 15 мг), продукт циклизации ПГ-I выделяет при 350° N_2 и CO_2 за 10 мин. в количестве $1,9$ и $2,2 \cdot 10^{-7}$ молей и за 1 час – $4,2$ и $14,6 \cdot 10^{-7}$ молей соответственно; продукт циклизации ПГ-II не дает до 390° заметных следов летучих и разлагается при 390° с выделением N_2 и CO_2 – за 10 мин. выделяется $1,0$ и $4,2 \cdot 10^{-7}$ молей и за 1 час – $14,4$ и $47,2 \cdot 10^{-7}$ молей; практически полностью зациклизованный ПГ-III начинает разлагаться при 400° с образованием CO_2 (при времени пиролиза 10 мин. содержание CO_2 $2,1 \cdot 10^{-7}$ моля, азот отсутствует). Следовательно, получение рассматриваемых ПОД методом термической полициклоконденсации может иметь лишь ограниченное применение, так как в ряде случаев оно связано с невозможностью реализации количественной циклизации ПГ. Поэтому в этих случаях одностадийный синтез ПОД является предпочтительным, поскольку позволяет получать полимеры со степенью циклизации, близкой к 100%.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Stroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
2. Л. А. Лайус, Н. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2007, 1971.
3. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Т. И. Брад, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.

4. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешев, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
 5. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Докл. АН СССР, 197, 597, 1971.
 6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
 7. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A11, 2265, 1969.
 8. В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A15, 2662, 1973.
 9. M. Hasegawa, T. Unichi, J. Polymer Sci., B2, 237, 1964.
 10. R. Stolle, J. prakt. Chem., 68, 30, 1903.
 11. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.
 12. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., A16, 1714, 1974.
 13. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, М. С. Гергая, Д. Р. Тур, Химия гетероциклич. соед., 1971, 1457.
 14. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, И. В. Журавлева, Докл. АН СССР, 211, 598, 1973.
-