

УДК 541.64:542.954

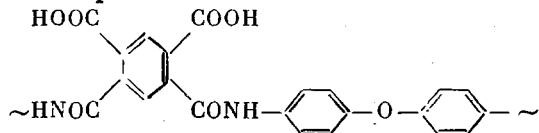
КЛЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ*Лайус Л. А., Чаповецкий М. И.*

Предлагается математическая модель образования ароматических полиимидов путем твердофазной термической циклодегидратации полiamидокислот. Модель описывает количественно закономерности, известные для кинетики процессов получения любых полигетероариленов методом термоциклизации форполимеров в твердой фазе.

Термическая твердофазная * циклизация полiamидокислот имеет ряд характерных особенностей: 1) на изотермах циклизации отчетливо выражена стадия кинетической остановки (так называемое «запределивание» [1, 2]; 2) с увеличением температуры опыта уровень степеней циклизации, при которых происходит кинетическая остановка, возрастает [2]; 3) процесс циклизации на фазе кинетической остановки может быть активирован, например, кратковременным тепловым импульсом ** или растворением частично зациклизованной пленки и повторным формованием образца [3].

Первые две особенности можно объяснить, предполагая наличие побочных химических реакций [4]. Последнюю особенность при помощи таких представлений объяснить не удается. В литературе ранее выдвигались предположения о возможном влиянии на кинетику некоторых физических факторов [5]. Они позволяют дать качественное объяснение всех наблюдаемых закономерностей. Однако до сих пор не было создано математической модели, способной удовлетворительно описать кинетику циклизации количественно.

В настоящей работе предлагается вариант такой модели. Экспериментальные данные, использованные в дальнейшем для сопоставления с расчетными результатами, получены для полипиромеллитамидокислоты (ПАК) химического строения

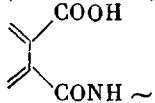


Из раствора ПАК в ДМФ сушкой на стекле в течение 2–3 час при 30–40° получали пленки толщиной 8–12 мкм, которые подвергали термоциклизации при постоянных температурах 140, 160, 180°, а также в неизотермическом режиме. Степень циклизации рассчитывали по полосе 720 см⁻¹, принимая, что в пленках, прогретых при 300° 15 мин, она достигает 100%.

* Под твердофазной циклизацией понимается циклизация форполимеров в пленках, волокнах, порошке и т. д. (в отличие от растворов).

** Если температуру образца, находящегося на стадии кинетической остановки, на 10–15° повысить на несколько десятков градусов и затем вернуться к прежней температуре, то некоторое время процесс продолжает идти с высокой скоростью.

В основе предлагаемой модели лежит предположение, что в исходной твердой ПАК амидокислотные фрагменты



(в дальней-

шем — «частицы») кинетически неэквивалентны. Они находятся в разных состояниях j , отличающихся «подготовленностью» к осуществлению акта замыкания цикла. Физически частицы в разных состояниях могут отличаться, например, конформациями (относительным расположением групп $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$ в амидокислотном фрагменте) и взаимодействием с ближай-

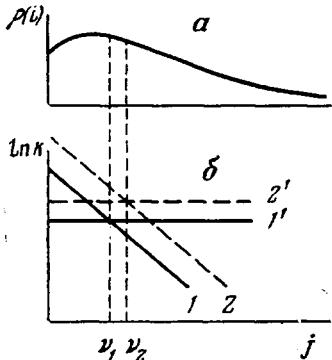
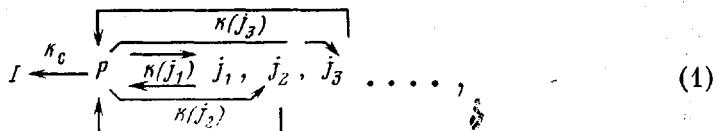


Рис. 1. Непрерывное распределение амидокислотных групп по состояниям (a) и зависимость логарифмов констант $k(j)$ ($1, 2$) и k_c ($1', 2'$) от параметра состояния j при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$) (б); 1 и $1' = T_1$, 2 и $2' = T_2$; v_1 и v_2 — границы клетки при T_1 и T_2 соответственно

шим окружением. Распределение частиц по состояниям может быть как дискретным, так и непрерывным, с некоторой плотностью $\rho(j, t)$ (рис. 1, a). Циклизоваться могут только частицы, находящиеся вблизи $j=0$ (в «предстартовом» состоянии). Под действием теплового движения состояния частиц могут меняться — возможна диффузия частиц по состояниям. В результате циклизации частицы необратимо переходят в область $j < 0$, соответствующую имидному состоянию.

Будем считать, что циклизация — единственное химическое превращение в системе *, и что весь процесс состоит из двух этапов: диффузионного перемещения частицы из исходного состояния ($j > 0$) к предстартовому ($j \approx 0$) с константой скорости $k(j)$ и перехода из предстартового состояния в имидное ($j < 0$) с константой скорости k_c . Его можно изобразить схемой



где I и P — имидное и предстартовое состояния соответственно.

Константа скорости $k(j)$ зависит от состояния частицы. Эту зависимость зададим в виде

$$k(j) = A_0 e^{-\beta j} e^{-U/RT}, \quad (2)$$

предполагая, что частицы в разных состояниях различаются только энтропией активации перехода в предстартовое состояние, а энергия активации U всегда постоянна **. Считаем, что возможен и обратный переход частицы из предстартового состояния в любое состояние с той же константой скорости $k(j)$. Поскольку в предстартовом состоянии все частицы оди-

* Возможны и другие реакции [4], но здесь рассматривается случай, когда они выражены слабо и на кинетике основного превращения не сказываются. Как правило, это условие в твердой фазе соблюдается [6].

** Зависимость $k=k(j)$ можно задать и в другом виде, например считая $U=U(j)$; $k(j)=A_0 e^{-(U_0+U)/RT}$. Результаты принципиально не отличаются от полученных в данной работе, хотя вид конечных выражений несколько иной.

наковы, то схема (1) допускает и обмен частицами между состояниями (через предстартовое).

Второй этап процесса считаем чисто химическим превращением. Его константа скорости

$$k_c = B_0 e^{-E/RT}, \quad (3)$$

где B_0 и E – постоянные. k_c зависит только от температуры и химической структуры полимера и одинакова для всех частиц, попавших в предстартовое состояние из любого другого.

В соответствии с уравнением (2) зависимость $\ln k(j) - j$ графически выражается прямой с отрицательным наклоном (рис. 1, б), зависимость $\ln k_c - j$ изображается прямой, параллельной оси j . В некоторой точке $j=v$ эти прямые пересекутся. Точка пересечения разделяет всю диаграмму (рис. 1, б) на две области, где частицы ведут себя по-разному. Как известно, если процесс осуществляется через ряд стадий, то результирующая скорость определяется наиболее медленной стадией, лимитирующей скорость всего процесса. Поэтому скорость циклизации частиц, находящихся в состояниях $j < v$, лимитируется константой k_c независимо от значения j . Все эти частицы находятся как бы в одном состоянии, совокупность которых $0 < j < v$ будем называть «клеткой».

Между состояниями клетки возможен свободный обмен частицами, так как здесь $k(j) > k_c$. Следует отметить, что клетка – это не физический объем, а совокупность состояний таких, что для частиц в клетке более вероятен переход в имидное состояние ($j < 0$), чем выход за пределы клетки (в состояние $j > v$). Клетка включает в себя и предстартовое состояние. Для частиц, находящихся в состояниях $j > v$, лимитирующей константой всего процесса является $k(j)$.

При помощи диаграммы (рис. 1, б) качественно легко объяснить первые две из отмеченных выше особенностей кинетики циклизации ПАК. Действительно, из нее следует, что при циклизации в первую очередь опустошаются с константой k_c внутреклеточные состояния. Затем циклизуются частицы из состояний $j > v$, причем наиболее быстро из состояний, призывающих к $j=v$. Каждое следующее состояние (с большим j) имеет константу скорости более низкую, чем предыдущее. Это приводит к снижению общей скорости циклизации и к кинетической остановке реакции (первая особенность).

При повышении температуры опыта константы k_c и $k(j)$ изменяются по-разному, соответственно величинам энергии активации U и E . Если $U > E$ (как видно из дальнейшего, это условие выполняется), то с повышением температуры от T_1 до T_2 $k(j)$ возрастает сильнее, чем k_c , а граница клетки сместится вправо к $v_2 > v_1$ (рис. 1, б). Это означает, что объем клетки увеличится. Соответственно повысится и уровень степени циклизации, при котором произойдет кинетическая остановка реакции (вторая особенность). Третью особенность циклизации рассмотрим ниже.

Вычислим суммарную скорость перехода частиц из всех амидокислотных состояний в имидное, т. е. скорость циклизации. Предварительно введем следующие обозначения: $i(t)$ – доля зациклизовавшихся частиц в момент t ; $a(j, t)$ – доля частиц во всех амидокислотных состояниях с координатой от 0 до j (интегральная функция распределения);

$$\rho(j, t) = \frac{\partial a(j, t)}{\partial j} \text{ – плотность распределения частиц по состояниям (упо-}$$

миналась ранее); $a_v(t) = a(v, t) = \int_0^v \rho(j, t) dj$ – количество частиц в клетке в

момент t ; m – координата наиболее удаленного из заселенных частицами состояний (максимальное значение j).

Всегда выполняется соотношение $i(t) + a(m, t) = 1$.

Главный фактор, определяющий изменение «населенности» клетки во времени, это $(di/dt)_{\text{кл}}$ — поток частиц в имидное состояние с константой скорости k_c . Обменом между клеткой и внеклеточными состояниями пренебрегаем, так как при $j > v$ $k(j) < k_c$, и это неравенство усиливается с ростом j . Поэтому

$$\left(\frac{di}{dt} \right)_{\text{кл}} = - \frac{da_v(t)}{dt} = k_c a_v(t)$$

Отсюда

$$\frac{da_v(t)}{a_v(t)} = -k_c dt; \quad a_v(t) = a_v(0) e^{-k_c t}$$

и

$$\left(\frac{di}{dt} \right)_{\text{вн}} = k_c a_v(0) e^{-k_c t}$$

Для частицы, попавшей в предстартовое состояние из внеклеточного, наиболее вероятен переход в имидное состояние, а не возвращение обратно, так как при $j > v$ $k_c > k(j)$. Поэтому обратным потоком частиц из предстартового состояния во внеклеточные можно пренебречь. Тогда для количества частиц $\rho(j, t) dj$, заключенных в диапазоне состояний dj интервала $v < j < m$, можно написать

$$-\frac{d}{dt} [\rho(j, t) dj] = k(j) \rho(j, t) dj,$$

откуда $\rho(j, t) = \rho(j, 0) e^{-k(j)t}$. Здесь $\rho(j, 0)$ — плотность распределения в начальный момент времени. Поток частиц из всех внеклеточных состояний в предстартовое и далее в имидное $(di/dt)_{\text{вн}}$ будет равен интегралу

$$\left(\frac{di}{dt} \right)_{\text{вн}} = \int_v^m k(j) \rho(j, t) dj$$

Полная скорость циклизации будет равна

$$\frac{di}{dt} = \left(\frac{di}{dt} \right)_{\text{кл}} + \left(\frac{di}{dt} \right)_{\text{вн}} = k_c a_v(0) e^{-k_c t} + \int_v^m k(j) \rho(j, 0) e^{-k(j)t} dj \quad (4)$$

Для степени циклизации получим

$$i(t) = \int_0^t \frac{di}{dt} dt = a_v(0) (1 - e^{-k_c t}) + \int_0^t \int_v^m k(j) \rho(j, 0) e^{-k(j)t} dj dt \quad (5)$$

Значения входящих в уравнения (4) и (5) параметров найдем из соотставления этих выражений с опытными изотермами циклизации. Для нахождения $a_v(0)$ и k_c представим уравнение (5) в виде ряда. Для этого разобьем область интегрирования по j на N равных частей Δj и заменим интегрирование суммированием, полагая, что в пределах каждого участка с порядковым номером n ($n=1, 2, \dots, N$) параметры $k(j)$ и $\rho(j, 0)$ (обозначим их соответственно k_n и $\rho_n(0)$) сохраняются постоянными. Получим

$$\begin{aligned} \int_0^t \int_v^m k(j) \rho(j, 0) e^{-k(j)t} dj dt &= \int_0^t \sum_{n=1}^N k_n \rho_n(0) e^{-k_n t} \Delta j dt = \\ &= \sum_{n=1}^N k_n \rho_n(0) \Delta j \int_0^t e^{-k_n t} dt = \sum_{n=1}^N \rho_n(0) \Delta j (1 - e^{-k_n t}) = \sum_{n=1}^N a_n (1 - e^{-k_n t}), \end{aligned}$$

где $a_n = \rho_n(0) \cdot \Delta j$.

Учитывая первый член в уравнении (5) для $i(t)$, получим выражение

$$i(t) = \sum_0^N a_n (1 - e^{-k_n t}),$$

где $a_0 = a_v(0)$, $k_0 = k_c$.

Форма зависимости $i(t)$ определяется видом спектра констант циклизации, т. е. набором величин a_n , k_n . Вид спектра можно найти из экспериментальных данных при помощи метода, разработанного Тобольским и Мураками для спектров времен релаксации [7]. Этот метод может быть использован, когда существует минимальная конечная константа скорости. В расчетах мы принимали, что продолжение изотермы циклизации (не измеренное на опыте) вплоть до $i=1$, определяется единственной константой скорости, той же, что и конечный (измеренный на опыте) участок изотермы. Допускаемый при этом известный произвол не сказываетя сколь-нибудь существенно на коэффициентах первого члена ряда $a_v(0)$ и k_c , а именно они и интересуют нас в данном случае. По температурной зависимости $\ln k_c - (1/T)$ находили далее B_0 и E в уравнении (3).

Для определения остальных параметров необходимо задать конкретный вид распределения $\rho(j, 0)$. Для простейшего равномерного распределения $\rho(j, 0) = \rho_0 = \text{const}$, $a(m, 0) = \rho_0 m = 1$ и $m = 1/\rho_0$. Учитывая, что $dj = -d \ln k(j)$ и $k(v) = k_c$, и обозначив $k(m) = k_1$, можно преобразовать уравнения (4) и (5) в этом случае к виду

$$\frac{di}{dt} = a_v(0) k_c e^{-k_c t} + \rho_0 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_c t}}{t} \quad (6)$$

$$i(t) = a_v(0) (1 - e^{-k_c t}) + \rho_0 \int_0^t \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_c t}}{t} dt \quad (7)$$

Для случая «двухступенчатого» распределения, изображенного на рис. 2, а $i(t)$ будет выражаться формулой

$$i(t) = a_v(0) (1 - e^{-k_c t}) + \rho_0 \int_0^t \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_c t}}{t} dt + \rho_1 \int_0^t \frac{e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}}{t} dt, \quad (8)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости, отвечающие состояниям j_1 и j_2 соответственно.

Выражение (6) позволяет определить плотность ρ_0 равномерного распределения. Действительно, при большом t $e^{-k_c t} \ll e^{-k_1 t}$ и $\frac{di}{dt} \approx \rho_0 \frac{e^{-k_1 t}}{t}$.

Отсюда

$$\ln \rho_0 = \ln \left(t \cdot \frac{di}{dt} \right) - t \frac{d}{dt} \left(\ln \frac{di}{dt} \right) - 1$$

В правой части последнего равенства все величины экспериментально определимы, что позволяет найти ρ_0 . ρ_0 оказалось равным 0,117, 0,1 и 0,04 для температур 140, 160 и 180° соответственно. Будем на время считать ρ_0 при всех температурах постоянным и равным среднему из вышеприведенных значений 0,083.

Параметры A_0 и U в уравнении (2) можно оценить по температурной зависимости $a_v(0)$. В точке $j=v$ имеем $k(j)=k(v)=k_c$, поэтому $A_0 e^{-v} e^{-U/RT} = B_0 e^{-E/RT}$, откуда $v = \ln \frac{A_0}{B_0} - \frac{U-E}{RT}$. Из последнего выраже-

ния следует, что при $U>E$ с увеличением температуры граница клетки

смещается и ее населенность $a_v(0)$ возрастает. Если, как говорилось, $\rho(j, 0) = \text{const}$, то $a_v(0) = v\rho_0 = \alpha - (\beta/T)$, где $\alpha = \rho_0 \ln(A_0/B_0)$; $\beta = \rho_0 \frac{U-E}{R}$.

На рис. 3 показана экспериментальная зависимость $a_v(0)$ от $1/T$, по которой были рассчитаны значения α и β ($\alpha=4,85$, $\beta=1963$ град) и далее — A_0 и U . Найденные таким образом значения всех параметров кла-

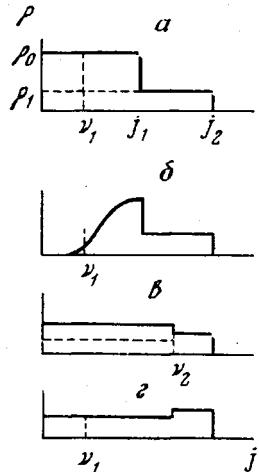


Рис. 2

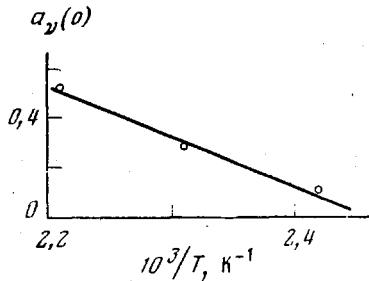


Рис. 3

Рис. 2. Схема изменения распределения частиц по состояниям и смещения границы клетки в ходе опыта с термоактивацией:
а — начальный момент времени, б — стадия кинетической остановки, $T=T_1$, в — начало (сплошная линия) и конец (штриховая) теплового импульса, $T=T_2$, г — после теплового импульса, $T=T_1$.

Рис. 3. Температурная зависимость доли частиц $a_v(0)$, находящихся в начальный момент в клетке

точной модели для ПАК следующие: $E=19,54$ ккал/моль, $U=66,90$ ккал/моль, $\rho_0=0,083$, $\ln A_0=81,94$, $\ln B_0=23,45$. Значения A_0 и B_0 выражены в мин^{-1} .

С использованием значений этих параметров далее были рассчитаны теоретические изотермы циклизации по уравнению (7) при 140 , 160 и 180° и сопоставлены с фактическими результатами. Было получено хорошее совпадение расчетных и опытных данных при 140 и 160° и довольно заметное расхождение при 180° . Оно указывало, что равномерное распределение частиц по состояниям, принятые в качестве первого приближения, недостаточно удачно и что в распределении присутствует «хвост» малоактивных частиц. Форма распределения была изменена и принято распределение, изображенное на рис. 2, а, где $\rho_0=0,083$, $\rho_1=0,025$, $j_1=10,2$, $j_2=16,8$. Для такого двухступенчатого распределения зависимость $i(t)$ выражается формулой (8). Все расчетные кривые для него оказались достаточно близкими к экспериментальным (рис. 4).

Важным является то обстоятельство, что описанная модель позволяет в хорошем количественном согласии с опытом описать ход циклизации при ее активации термическим импульсом (третья особенность).

Качественно картина термоактивации циклизации описывается по модели следующим образом. Пусть в начальный момент $t=0$ распределение частиц по состояниям соответствует диаграмме на рис. 2, а. Через время t при температуре циклизации T_1 форма распределения изменится главным образом за счет убыли частиц из ближайших состояний (рис. 2, б). При резком повышении температуры до $T=T_2$ граница клетки сместится вправ-

во и большая часть состояний окажется в пределах клетки. Произойдет быстрое выравнивание уровней заполнения всех состояний за счет свободного обмена внутри клетки; при этом общий уровень заполнения несколько снизится за счет циклизации (штриховая линия на рис. 2, в) за время теплового импульса.

При снижении температуры вновь до T_1 это распределение сохранится, но граница клетки переместится в первоначальное положение (рис. 2, г). Частицы, задержавшиеся во внутреклеточных состояниях, при $T=T_1$ получают возможность быстро циклизоваться, чем и обусловлено

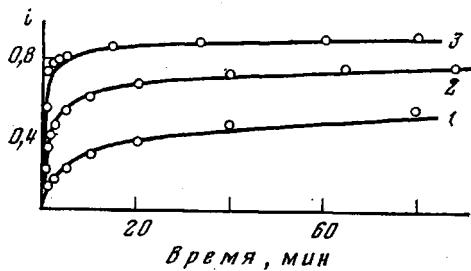


Рис. 4

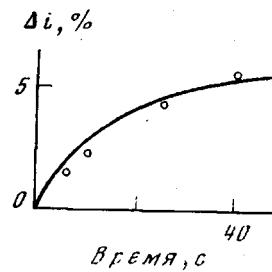


Рис. 5

Рис. 4. Изотермы циклизации для температур 140 (1), 160 (2) и 180° (3) (сплошные кривые – данные, рассчитанные по формуле (8), точки – экспериментальные значения)

Рис. 5. Изменение степени циклизации в пленке при 160° после термоактивации импульсом 230° продолжительностью 10 с (кривая – расчетные, точки – экспериментальные данные)

явление термоактивации. Количественный расчет приращения $\Delta i(t)$ степени циклизации после термоактивации может быть выполнен по формуле (7) со значениями $a_v(0)$ и ρ_0 , рассчитанными соответственно вновь установленвшемуся распределению.

На рис. 5 показано приращение степени циклизации $\Delta i(t)$ после термоактивации, рассчитанное и определенное на опыте. Опыт проводили в следующих условиях: $T_1=160^\circ$, $t_1=20$ мин, температура теплового импульса $T_2=230^\circ$, его длительность 10 с. Степень циклизации i_1 после теплового импульса $i_1=0,76$. Границы клетки при T_1 и T_2 : $v_1=4,0$ и $v_2=11,6$.

ν рассчитывали по формуле $\nu = \frac{1}{\rho_0} \left(\alpha - \frac{\beta}{T} \right)$. При расчете плотности ρ

установившейся после теплового импульса, исключали из рассмотрения частицы, оставшиеся за пределами клетки v_2 : $\Delta a = \rho_1(j_2 - v_2) = 0,025$ ($16,8 - 11,6 = 0,13$), так как за короткое время действия теплового импульса они практически остаются в прежних состояниях. Остальные незациклизовавшиеся в период действия импульса частицы распределяются в объеме клетки v_2 с плотностью $\rho_0 = \frac{1 - i_1 - \Delta a}{v_2} = 0,0095$. Населенность клетки после

импульса будет $\Delta a(0) = \rho_0 v_1 = 0,038$.

Как следует из рис. 5, соответствие расчетных и экспериментальных результатов вполне удовлетворительное.

Таким образом, при помощи данной модели удается описать, по крайней мере в главных чертах, кинетику циклизации полиамидокислот как в стационарном, так и в нестационарном режимах, что пока не удавалось сделать при помощи других подходов. Это обстоятельство подтверждает предположение, что в процессе циклизации твердых полиамидокислот важным фактором является физическая перестройка структуры и соответственно диффузионные явления. В этом смысле циклизация полиами-

докислот и, видимо, других фортополимеров имеет много общего с радикальными и ионными реакциями в полимерных матрицах [8–10] и представляет типичный случай полихроматической реакции. Более того, полиамидокислоты, по-видимому, являются весьма удобным, можно сказать, модельным объектом для изучения реакций такого типа.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Kreuz, A. Endrey, F. Gay, C. Sroog*, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2607, 1966.
2. *Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский*, Высокомолек. соед., **A9**, 2185, 1967.
3. *М. И. Цаповецкий, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон*, Докл. АН СССР, **243**, 1503, 1978.
4. *Е. В. Камзолкина, Г. Тайес, П. П. Нечаев, Э. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков*, Высокомолек. соед., **A18**, 2764, 1976.
5. *Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков*, Полиимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 45.
6. *М. И. Цаповецкий, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон*, Докл. АН СССР, **240**, 132, 1978.
7. *А. Тобольский*, Свойства и структура полимеров, под ред. Г. Л. Слонимского и Г. М. Бартенева, «Химия», 1964, стр. 185.
8. *Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков*, Высокомолек. соед., **A17**, 2122, 1975.
9. *О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев*, Успехи химии, **47**, 1018, 1978.
10. *О. Н. Карпухин*, Успехи химии, **47**, 1119, 1978.

THE CELL MODEL OF THE THERMAL CYCLIZATION OF POLYAMID ACIDS IN A SOLID PHASE

Layus L. A., Tsapovetskii M. I.

S u m m a r y

The mathematical model of the formation of aromatic polyimides by the solid-phase thermal cyclodehydration of polyamid acids is proposed. The model quantitatively describes the regularities known for the kinetics of the processes of any polyheteroarylenes synthesis by the thermal cyclization of prepolymers in a solid phase.
