

3. Методы исследования полимеров. Пер. с англ. под ред. Праведникова А. Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 52.
4. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. Я., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975, с. 437.
5. Краткий справочник по химии. 4-е изд. испр. и доп. Киев: Наукова думка, 1974, с. 45.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 250.
7. Харитонов Ю. Я., Икрамов Х. У. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 6, с. 1412.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила в редакцию
29.IV.1982

УДК 541(64+127) : 542.954

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА

*Микитаев А. К., Куашева В. Б., Таова А. Ж.,
Оранова Т. И., Коршак В. В.*

Основным способом синтеза полиимидов является термическая твердофазная [1] циклодегидратация полиамидокислот (ПАК). Как известно, имидизацию проводят при 403–623 К путем ступенчатого подъема температуры. В условиях промышленного получения полиимидов такой процесс является долговременным и энергоемким. Поэтому поиск путей, понижающих время и температурный интервал циклизации, является актуальной проблемой.

Известно [2], что третичные амины ускоряют имидизацию полиамидокислот. В настоящей работе исследовано влияние имидазола (катализатора) на циклизацию полиамидокислоты, полученной низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилового эфира и пиромеллитового диангидрида.

Кинетические параметры процесса твердофазной термической циклизации полиамидокислот

Полимер	Температура начала циклизации, К	$k_{\Pi} \cdot 10^8$ (с ⁻¹) при			E_a , кДж/моль
		413 К	433 К	453 К	
ПАК	403	3,57	26,8	83,7	88,03
ПАК + катализатор	383	25,7	48,0	52,7	46,34

4,4'-Диаминодифениловый эфир и пиромеллитовый диангидрид очищали сублимацией в вакууме при 473 и 493 К соответственно. Температуры плавления реагентов соответствовали литературным данным. Диметилформамид выдерживали над KOH и перегоняли в вакууме.

Имидизацию изучали на пленках полимера толщиной 6–9 мкм. Кинетические исследования проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД по методике, описанной ранее [3]. При этом была использована насадка длиной 5 м из полисорб-1, пропитанного полиэтиленгликольдицинатом. Температура термостата хроматографа 393 К. Расход газа-носителя (азот) 8,3·10⁻⁷ м³/с.

Количественный анализ, проведенный с помощью ИК-спектрофотометра «Perkin-Elmer», позволил определить температуру начала циклизации полимеров (таблица). За превращением полиамидокислот в соответствующие полиимиды следили по изменениям интенсивности полос поглощения имидного цикла в области длин волн 5617, 7250 и 13 900 нм.

С целью выяснения гидролитической устойчивости ПАК нами было исследовано взаимодействие циклизационной воды с полимерами в замкнутом объеме. На гидролитические процессы затрачивается значительное количество циклизационной воды, которое растет с увеличением температуры.

Кинетика имидизации ПАК и ПАК⁺ катализатор изучена в области температур 403–573 К.

Рис. 1. Кинетические зависимости степени циклизации ПАК (1-4) и ПАК + катализатор (5-8) от продолжительности реакции при 413 (1, 5), 433 (2, 6), 453 (3, 7) и 473 К (4, 8)

Рис. 2. Зависимость скорости циклизации ПАК (1, 2) и ПАК + катализатор (3, 4) при 433 (1, 3) и 453 (2, 4) от продолжительности реакции

Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых циклизации ПАК (1-4) и ПАК + катализатор (5-9) при 413 (1, 5), 433 (2, 6), 443 (7), 453 (3, 8) и 473 К (4, 9)

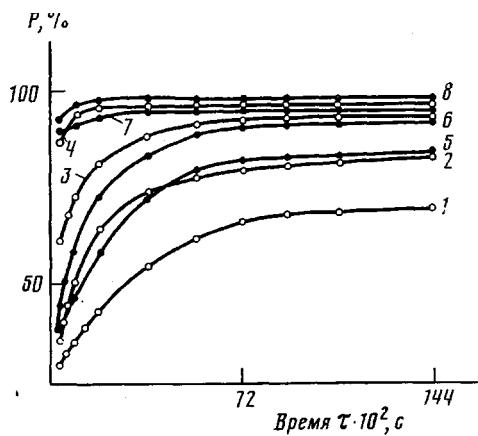


Рис. 1

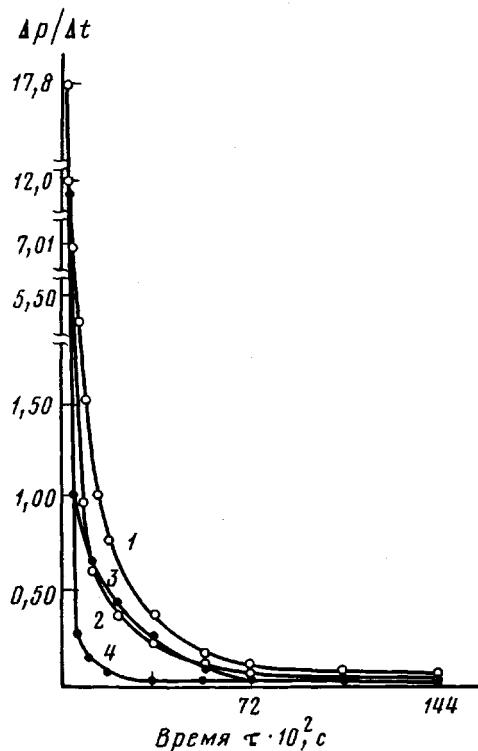


Рис. 2

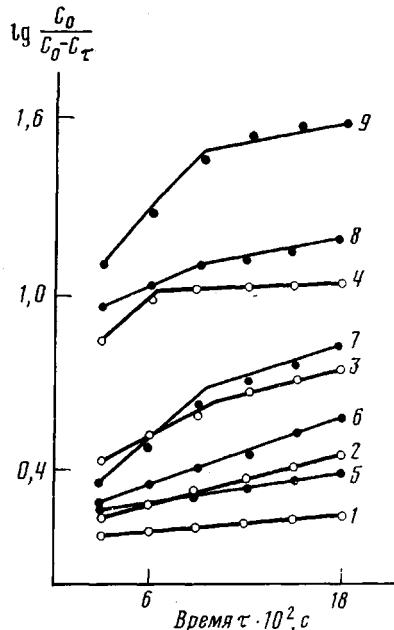


Рис. 3

На рис. 1 представлена зависимость степени имидизации полиамидокислот от продолжительности термической обработки при различных температурах. Как видно, введение имидазола в ПАК увеличивает степень циклизации P полимера на 18, 11 и 6% при 413, 433, 453 К соответственно (время циклизации 1 ч). Максимальная степень имидизации ПАК (98%) достигается лишь при 573 К, в то время как циклизация ПАК + катализатор практически заканчивается уже при 493 К.

Кривые зависимости скорости имидизации полиамидокислот при различных температурах от времени (рис. 2), свидетельствуют о том, что с повышением температуры скорость имидизации быстро увеличивается. Особенно велика скорость на начальных стадиях, затем она постепенно понижается и циклизация замедляется. Чем выше температура, тем при

больших степенях циклизации происходит уменьшение скорости реакции. Типичный для такой реакции предельный характер кинетических кривых отмечали и ранее [4–6]. Вопрос о порядке реакции имидизации полиамидокислот является спорным. В работе [7] на основании исследования кинетики циклизации модельных амидокислот в растворе был принят второй порядок. По данным работы [8], порядок реакции меняется в ходе процесса от 2,2 до 3,2.

Полулогарифмическая анаморфоза исследованных нами полимеров (рис. 3) показывает, что на начальных стадиях имидизации при 413–433 К процесс подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Однако с увеличением температуры на прямых появляется точка перегиба, что свидетельствует об изменении скорости имидизации. Это может быть обусловлено характером отвода продукта циклизации и особенностями изменения структуры полимера в процессе реакции: конформации и степени взаимной упорядоченности полимерной цепи, плотности упаковки, характера надмолекулярных образований [5, 9, 10].

Поэтому представлялось целесообразным провести расчет констант скоростей циклизации по уравнению Ерофеева для твердофазных реакций [11, 12]

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n},$$

где α — степень превращения вещества; τ — время; k — постоянная, определяющая константу скорости реакции; n — постоянная, зависящая от характера процесса. Для диффузионных процессов $n < 1$, для процессов, происходящих в кинетической области, $n \geq 1$. По результатам наших исследований значение n в интервале температур 413–453 К для ПАК меняется от 0,54 до 0,35, а для ПАК + катализатор — от 0,53 до 0,12.

Значения констант скоростей и энергий активации циклизации исследованных полиамидокислот представлены в таблице. Как видно из этих данных, введение имидазола в полиамидокислоту почти в 2 раза уменьшает энергию активации.

Таким образом, использование имидазола в качестве катализатора при синтезе полиимидов увеличивает скорость циклизации, понижая время и температуру реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards W. M., Robinson I. M. Пат. 2900369 (США).—Опубл. в РЖХим, 1961, 18П140.
2. Gall W. Y. Пат. 3249588 (США).—Опубл. в РЖХим, 1967, 15-61-265.
3. Атрушкевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 229.
4. Шпильман Н. Ю., Алмабеков О. А., Жубанов Б. А. Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1980, № 5, с. 54.
5. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2496.
6. Колесников Г. С., Федотова О. Я., Паресишвили О. И., Белевский С. Ф. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 317.
7. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Каллистова Е. В., Адррова Н. А., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2185.
8. Лавров С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2374.
9. Лайус Л. А., Цаповецкий М. И. Высокомолек. соед. А, т. 22, № 10, с. 2265.
10. Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1007.
11. Булгакова Т. И. Реакции в твердых фазах. М.: Изд-во МГУ, 1972.
12. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973, с. 107.

Институт высокомолекулярных соединений
Кабардино-Балкарского госуниверситета

Поступила в редакцию
30.IV.1982