

УДК 541.64:542.954

## ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ПОЛИИМИДЫ

*Кардаш И. Е., Лихачев Д. Ю., Никитин Н. В.,  
Ардашников А. Я., Козлова Н. В., Праведников А. Н.*

Изучена роль связанных с полимером амидных растворителей в процессе термической твердофазной циклизации ароматических полиамидокислот в полииимида. Показано, что выделяющийся в объеме полимера в процессе термической циклизации полиамидокислот свободный растворитель проявляет пластифицирующий эффект, способствуя возрастанию скорости реакции имидизации и предельной степени превращения.

Влияние молекулярной подвижности полимерных цепей на кинетику твердофазной циклизации различных типов форполимеров в полигетероарилены, например, полибензоксазолы [1], полииимиды [2], поли-1,3,4-оксадиазолы [3], проявляется в кинетической остановке реакции. Уменьшение молекулярной подвижности в процессе циклизации должно отражаться и на свойствах полигетероариленов, таких как термическая стабильность (некиклизованные звенья обладают меньшей термической устойчивостью и могут инициировать деструкцию полимера) и механические характеристики (не достигается равновесная конформация полимерных цепей и, следовательно, оптимальная надмолекулярная структура).

Циклизация форполимеров сопровождается, как правило, элиминированием низкомолекулярного продукта (в большинстве случаев воды), изменением равновесной конформации цепи и межмолекулярного взаимодействия, в результате чего изменяются размеры образца.

Фактически при циклизации происходит превращение химической энергии в механическую. Это может привести к возникновению внутренних напряжений, вызывающих ухудшение механических свойств материалов и даже разрушение, что особенно проявляется в случае жесткоцепных полигетероариленов лестничной или полулестничной структуры.

Существенным вопросом химии полигетероариленов является увеличение молекулярной подвижности полимерных цепей. Оно, как правило, достигается модификацией химической структуры полимеров (введением различных шарнирных групп, например, простых эфирных, кетометиленовых, сульфоновых и т. п.), но, обеспечивая легкость и полноту циклизации, а также хорошие механические характеристики полимерных материалов, приводит к заметной потере термостойкости. Второй путь может состоять во введении различных пластифицирующих добавок, ослабляющих межмолекулярные взаимодействия и тем самым увеличивающих молекулярную подвижность полимерных цепей.

Положительный эффект низкомолекулярных добавок в процессе твердофазной реакции рассмотрен на примере ароматических полиамидокислот (ПАК). Они взаимодействуют с используемыми при синтезе растворителями, в результате чего образуется устойчивый комплекс (каждое повторяющееся звено полимера удерживает ~2 молекулы растворителя) [4]. При термической циклизации вследствие уменьшения константы комплексообразования и превращения амидокислотных звеньев в имидные в объеме полимера появляется свободный растворитель, концентрация которого определяется соотношением процессов образования комплекса с участием растворителя и диффузии его из образца.

Для выяснения пластифицирующего эффекта свободного растворителя поставлено два типа экспериментов. Первый состоял в проведении циклизации полиамидокислотных пленок в парах растворителя, второй — в циклизации пленок различной толщины под нагрузкой в атмосфере воздуха.

В работе использовали пленки полиамидокислоты (ПАК), полученной из пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в ДМФА. К раствору  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моля диамина в 45 мл ДМФА добавляли при перемешивании при комнатной температуре  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моля диангидрида и реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч в токе сухого аргона. Из полученного раствора на стеклянные пластины отливали пленки; их толщину варьировали с помощью специальных шаблонов. Пленки сушили в терmostатируемом вакуумном шкафу (как правило, 1 ч при  $65^\circ$ ). Логарифмическую вязкость растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелоде ( $25^\circ$ , 0,5 г полимера в 100 мл ДМФА).

Циклизацию в парах растворителя проводили, помещая пленки в свободном состоянии (закрепленные только с одной стороны) над поверхностью кипящего ДМФА в колбе с обратным холодильником. При введении в пары ДМФА пленок ПАК они растворяются, поэтому их предварительно нагревали на воздухе в течение 2 ч при  $153^\circ$  и затем помещали в пары кипящего ДМФА. Для сравнения проводили циклизацию пленок ПАК на воздухе при нагревании до  $300^\circ$ , выдерживая при этой температуре 30 мин. Степени циклизации характеризовали отношением оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах при  $605$  и  $1015 \text{ cm}^{-1}$ . ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Perkin - Elmer» (модель 580).

Циклизацию пленок ПАК под нагрузкой проводили следующим образом. Пленку в форме лопатки закрепляли вертикально с помощью винтового зажима в держателе. К нижней части образца прикрепляли определенный груз и быстро вводили в вертикальную терmostатируемую печь, предварительно нагретую до  $190^\circ$ . Время достижения образцом требуемой температуры определяли в отдельных экспериментах с помощью меди-константановой термопары, введенной внутрь пленки в процессе ее отливки. Найдено, что температура  $190^\circ$  достигается в течение 45–50 с. Процесс циклизации контролировали, извлекая пленки из печи через определенное время и определяя степень циклизации и линейное удлинение. Поскольку в процессе циклизации наблюдается существенная ориентация образца, определение степени циклизации проводили методом ИК-спектроскопии с применением поляризатора из  $\text{AgBr}$ , рассчитывая оптические плотности аналитических полос ( $605$  и  $1015 \text{ cm}^{-1}$ ) по уравнению [5]

$$D = 1/3(D_{\parallel} + 2D_{\perp}),$$

где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — оптические плотности поглощения при параллельной и перпендикулярной поляризации света относительно направления ориентации образца.

В большинстве работ, посвященных изучению процесса циклизации ПАК в ПИ, в качестве аналитических используют полосы поглощения имидного цикла при  $1780$ ,  $1380$  и  $730 \text{ cm}^{-1}$ . Однако их сравнительно высокая интенсивность ограничивает возможность использования пленок толщиной более  $20 \text{ мкм}$ . В связи с этим в настоящей работе для оценки степени циклизации использовали более слабую полосу поглощения при  $605 \text{ cm}^{-1}$  [6], а в качестве внутреннего стандарта — полосу при  $1015 \text{ cm}^{-1}$ . Исходя из предположения, что прогревание пленок при  $300^\circ$  в течение 30 мин обеспечивает 100%-ную степень конверсии, расчет степени циклизации  $\alpha$  исследуемых пленок проводили по формуле

$$\alpha = [(D_{730}/D_{1015})_x / (D_{730}/D_{1015})_{300}] \cdot 100,$$

где индексы  $x$  и  $300$  относятся соответственно к циклизации в определенных условиях и при  $300^\circ$ . Для проверки применимости полосы  $605 \text{ cm}^{-1}$  проведено сопоставление с результатами, получаемыми при использовании полосы  $730 \text{ cm}^{-1}$  для пленки ПАК, прогретой последовательно при различных температурах в течение 30 мин. Из данных табл. 1 следует, что полоса  $605 \text{ cm}^{-1}$  может быть использована в качестве аналитической (максимальное расхождение составляет  $\sim 10\%$ ).

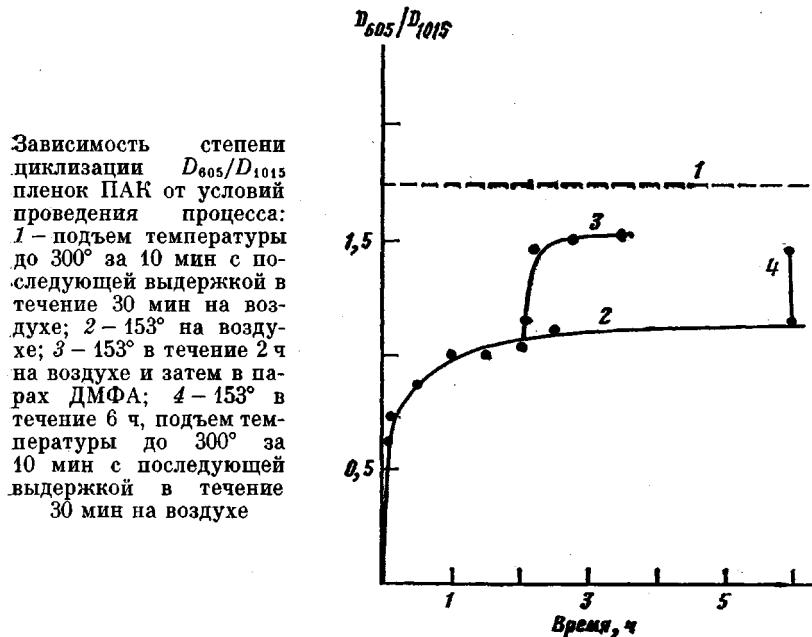
Таблица 1

Сравнение результатов расчета степеней циклизации пленок ПАК, прогретых при различных температурах, по полосам поглощения при  $605$  и  $730 \text{ cm}^{-1}$

T°	$D_{605}/D_{1015}$	$D_{730}/D_{1015}$	Степень циклизации (%), рассчитанная по полосе	
			$605 \text{ cm}^{-1}$	$730 \text{ cm}^{-1}$
150	0,51	1,08	29,2	32,9
175	1,06	2,37	63,5	72,0
200	1,45	2,91	83,0	88,0
250	1,72	3,23	98,2	97,7
300	1,75	3,30	100,0	100,0

Примечание. Пленки прогревали в течение 30 мин.

В связи с тем что в зависимости от толщины пленки ПАК и условий сушки количество содержащегося в ней растворителя может в определенной степени изменяться, проводили контроль его содержания. Взвешенную пленку ПАК подвергали циклизации при 300° в течение 1 ч в вакууме, собирая продукты реакции в охлаждаемой жидким азотом ловушке. Методом газовой хроматографии (хроматограф «Цвет-100») определяли состав продуктов (соотношение ДМФА : H<sub>2</sub>O). Суммарное количество летучих продуктов определяли по изменению массы пленки после циклизации и отсюда рассчитывали содержание ДМФА в исходном образце (моль ДМФА/моль повторяющегося звена ПАК).



На рисунке представлены результаты исследования циклизации пленок ПАК толщиной 17 мкм в присутствии и в отсутствие паров ДМФА при 153°. Штриховая прямая 1 соответствует значениюю  $D_{605}/D_{1015}$ , достигаемому при нагревании пленки до 300° и выдержке при этой температуре в течение 30 мин, что может быть условно принято за 100%-ную степень циклизации. Зависимость  $D_{605}/D_{1015}$  от времени реакции в отсутствие растворителя имеет типичный для процесса твердофазной циклизации вид и характеризуется резким замедлением реакции в области 40%-ной конверсии (кривая 2). Реакция в этих условиях практически останавливается через 2 ч; отношение  $D_{605}/D_{1015}$  достигает значения 1,05, что соответствует 60%-ной конверсии. При введении пленки ПАК, предварительно прогретой в течение 2 ч на воздухе при 153°, в пары ДМФА процесс возобновляется, и затем циклизация вновь резко замедляется (кривая 3). При этом достигается отношение  $D_{605}/D_{1015}=1,53$ , соответствующее 88%-ной конверсии.

Таким образом проведение циклизации в парах ДМФА, способствующее увеличению его содержания в объеме полимера приводит к более полному протеканию процесса. Важным результатом является то, что прогревание предварительно зациклизованной в течение 6 ч на воздухе при 153° пленки ПАК до 300° с последующей выдержкой при этой температуре в течение 30 мин (кривая 4) проводит к заметно меньшей конверсии (84%) в ПИ, чем прогревание в этих условиях исходной пленки (100%). Отсюда следует, что условия реакции (медленный или быстрый подъем температуры) могут существенным образом влиять на предельную степень циклизации. При быстром нагревании отщепляющийся от амидокислотного звена растворитель не успевает диффундировать из пленки, что создает благоприятные условия протекания процесса.

Важную информацию дает изучение размеров пленки ПАК в процессе циклизации. Циклизация при 300° на воздухе приводит к сокраще-

нию пленки на 12–13%, при 153° на 6,5%, т. е. усадка пропорциональна степени циклизации в этих условиях. Однако при циклизации в парах ДМФА при 153° сокращение пленки достигает 35%, т. е. в ~3 раза больше, чем при 100%-ной циклизации на воздухе. Отсюда следует, что при твердофазной циклизации не достигается равновесная конформация цепей образующегося ПИ. Присутствие пластификатора (свободного растворителя) увеличивает подвижность цепей и приводит не только к возрастанию скорости реакции, но и приближению к равновесному состоянию полимерных цепей.

Существенным вопросом химии полигетероариленов является необходимость достижения 100%-ной степени циклизации форполимеров, что для ПАК обеспечивается режимом нагревания до 300° с последующей выдержкой при этой температуре. По имеющимся данным в этих условиях достигается степень конверсии 92–93% [7]. Исходя из полученных результатов, проведена обработка парами кипящего ДМФА пленок, предварительно циклизованных в этом режиме. На основании использования средних значений из 10 опытов найдено, что при такой обработке отношение  $D_{605}/D_{1015}$  несколько возрастает (от 1,75 до 1,78), т. е. наблюдается возрастание предельной степени циклизации (на ~1,7%). Замена ДМФА на другие низкомолекулярные пластификаторы может привести к большему эффекту.

В табл. 2 представлены результаты циклизации пленок ПАК различной толщины в свободном и нагруженном состоянии при 190°. Сравнение данных при времени реакции 1 мин показывает, что степень циклизации не зависит от нагрузки, но существенно зависит от толщины пленки – увеличение толщины от 12 до 30 мкм приводит к возрастанию степени циклизации в 2 раза, причем этот эффект не связан с разницей температурных условий, поскольку прогревание тонкой пленки должно осуществляться быстрее. От толщины пленки зависит и ее деформируемость под нагрузкой в процессе циклизации. Деформация пленки весьма чувствительна к величине нагрузки. Так, варьирование нагрузки в интервале 3,45–3,65 МПа приводит к изменению деформации от 56 до 153% для пленки толщиной 30 мкм. В то же время для пленки

Таблица 2

Циклизация пленок ПАК при 190° в свободном и нагруженном состояниях

Толщина пленки, мкм	Нагрузка, МПа	Время, мин	Степень циклизации *, %	Относительное удлинение, %
30	3,45–3,64	1	40	55–150
30	0,17	1	41	—
12	7,0–13,00	1	20	18–32
12	0,40	1	22	—
30	3,28	2	54	38
12	6,80–7,00	2	26	8–11
12	0,40	2	35	—

\* Рассчитана по полосе 605 см<sup>-1</sup>.

Таблица 3

Циклизация пленок ПАК с различной толщиной и ММ при 190° в свободном состоянии (время 1 мин)

Пленка, №	Толщина пленки, мкм	$\eta_{\text{лог.}}$ , дЛ/г	Нагрузка, МПа	Содержание ДМФА, моль/осново-моль ПАК	Степень циклизации, %
1	13	0,81	0,37	—	22,0
2	36	0,81	0,14	—	47,5
3	13	1,56	0,37	1,7	26,0
4	36	1,56	0,14	1,4	47,0

Примечание. Пленки 1 и 3 сушили при 45° в течение 2 ч, 2 и 4 — при 65° в течение 1 ч.

толщиной 12 мкм изменение нагрузки в пределах 7,00–13,0 МПа приводит к значительно меньшей деформации – от 18 до 32%. Таким образом, с увеличением толщины пленки ПАК резко возрастает ее деформируемость под нагрузкой в процессе циклизации. Это можно связать с присутствием в толстой пленке большего количества свободного растворителя в процессе циклизации, который оказывает пластифицирующий эффект на деформируемость пленки.

Увеличение времени реакции до 2 мин (табл. 2) приводит к возрастанию степени циклизации, причем сохраняется соотношение между степенями циклизации для пленок 30 и 12 мкм, равное 2 : 1.

В табл. 3 приведены результаты по циклизации пленок ПАК различной ММ в свободном состоянии. Она не оказывает значительного влияния на степень циклизации для пленок различной толщины (13 и 36 мкм). Исходя из данных табл. 3, можно заключить, что наблюдаемые эффекты связаны именно с толщиной пленок.

Таким образом, появление в процессе циклизации в пленках ПАК свободного растворителя оказывает пластифицирующий эффект на процесс циклизации, приводя к возрастанию скорости реакции, предельной степени превращения при данных условиях и деформируемости полимера. Можно предположить, что аналогично влияет и выделяющаяся при циклизации вода, что особенно должно проявляться для форполимеров, не содержащих связанного растворителя. Возможно, именно с этим связано некоторое возрастание константы скорости реакции циклизации поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы на начальной стадии процесса [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якубович В. С., Браз Г. И., Якубович А. Я., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1914.
2. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Калистова Е. В., Адррова Н. А., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2185.
3. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1036.
4. Kreuz J. A., Endrey A. L., Gay F. P., Sroog C. E. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 10, p. 2607.
5. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
6. Власова К. Н., Суворова Л. Н., Строганов В. С., Попов В. А. Пласт. массы, 1971, № 8, с. 65.
7. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якушин Ф. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 598.

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

Поступила в редакцию  
13.I.1984

#### PLASTICIZING EFFECT OF THE SOLVENT DURING THERMAL SOLID-PHASE CYCLIZATION OF AROMATIC POLYAMIDE ACIDS TO POLYIMIDES

*Kardash I. Ye., Likhachev D. Yu., Nikitin N. V., Ardashnikov A. Ya.,  
Kozlova N. V., Pravednikov A. N.*

#### Summary

The role of amide solvents binded with a polymer in thermal solid-phase cyclization of aromatic polyamide acids to polyimides has been studied. Free solvent being evolved in the polymer volume during thermal cyclization of polyamide acids is shown to manifest the plasticizing action promoting the increase of the rate of imidization and limiting degree of conversion.