

УДК 541(64+127):542.954

## НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Шибаев Л. А., Степанов Н. Г., Сазанов Ю. Н.

С помощью масс-спектрометрического термического анализа исследована неизотермическая кинетика твердофазной циклодегидратации поли-(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитамидокислоты. Установлено, что в зависимости от способов получения образцов кинетика циклизации меняется от полихроматической (пленка) до монохроматической (волокно). Показана возможность катализа процесса в результате образования комплексов между полимером и имидазолом и его замещенными.

Исследование процесса термической твердофазной циклодегидратации полиамидокислот посвящено большое количество работ, выполненных с применением различных методик [1]. В настоящей работе приведены результаты изучения этого процесса с помощью масс-спектрометрического термического анализа (МТА) — метода, ранее для этих целей практически не применявшегося. Сущность метода состоит в анализе газообразных продуктов, выделяющихся в результате динамического нагревания образца с постоянной скоростью. Достоинством метода является его высокая информативность, поскольку он позволяет легко проводить качественный и количественный анализ выделяющихся продуктов, а также по динамике их выделения исследовать кинетику протекающих реакций.

Объектами исследования служили образцы поли-(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитамидокислоты (ПАК ПМ) в виде пленок, отлитых из разных растворителей, волокон, полученных мокрым формованием, а также пленок, представляющих собой твердые комплексы ПАК ПМ с органическими основаниями.

Из растворов ПАК ПМ, синтезированной по стандартной методике [2], методом полива были получены пленки, которые сушили на воздухе в течение 1 сут при 40°. Толщину пленок варьировали от 20 до 100 мкм. Пленки хранили при 0°, чтобы замедлить неконтролируемый процесс имидизации.

Волокна ПАК ПМ получали из раствора в ДМАА в осадительную ванну с изопропиловым спиртом, со значением суммарной вытяжки от 6 до 19. Диаметр моноволокна составлял 40–60 мкм.

Анализ продуктов, выделяющихся при циклодегидратации ПАК ПМ, осуществляли на масс-спектрометре МХ 1320 по методике [3]. Опыты проводили при скорости нагревания 2 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Степень имидизации образцов определяли по методике [4] по формуле

$$i = (D_{1780}/D_{1020})_t / (D_{1780}/D_{1020})_o$$

(индекс *t* обозначает текущую оптическую плотность, индекс *o* — оптическую плотность полимера, прогретого до 300°).

МТА пленок ПАК ПМ показал (рис. 1), что в процессе циклодегидратации совместно с водой выходит растворитель, так как пленка представляет собой сольвокомплекс, который во многом определяет кинетику превращения ПАК ПМ в полиамид: температура максимума пика выхода воды  $T_{\max}$  зависит от того, из какого растворителя была приготовлена пленка (рис. 2). Из рис. 2 видно, что не только химическая природа растворителя, но и надмолекулярная организация образца существенно влияет на кинетику процесса, поскольку изменения только толщину пленки, можно получить различные значения  $T_{\max}$ . Следует отметить, что количество растворителя в сольвокомплексах во всех случаях одинаково (2 моля на 1 осново-моль полимера), и он выходит практически одновременно.

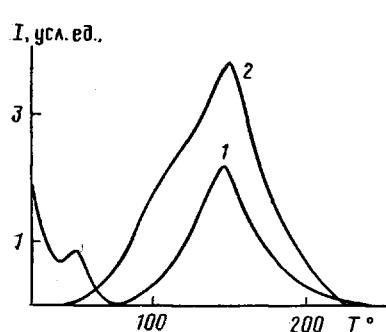


Рис. 1

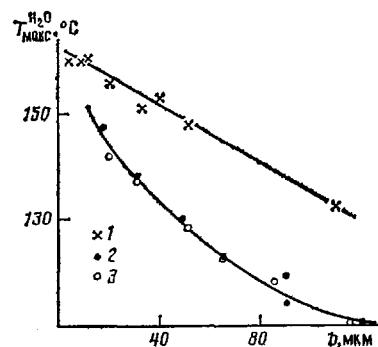


Рис. 2

Рис. 1. Кривые МТА твердофазной циклодегидратации пленки ПАК ПМ: 1 – вода, 2 – ДМФА

Рис. 2. Зависимость  $T_{\max}$  от природы растворителя и толщины в пленке ПАК ПМ, полученной из ДМФА (1), DMAA (2) и N-метилпирролидона (3)

с водой, что не позволяет связать наблюдаемый эффект с пластифицирующим действием растворителя.

Кинетику твердофазной циклодегидратации ПАК ПМ обычно исследуют в изотермическом режиме [1] и описывают процесс уравнением первого порядка. Характерной чертой реакции является кинетическая остановка реакции при нецелевой конверсии ПАК ПМ в полиимид. Чтобы процесс пошел дальше, необходимо повысить температуру или изменить физическое состояние системы [5]. Подобное явление, характерное для многих твердофазных реакций, получило название полихроматизма [6] и связано с кинетической неэквивалентностью ансамблей, различающихся конформационным состоянием полимерных цепей, их окружением, пространственным расположением функциональных групп, молекулярной подвижностью и т. д. В условиях неизотермического нагревания кинетической остановки реакции в явном виде не наблюдается, но описать реакцию от начала и до конца в рамках кинетического уравнения первого порядка с постоянными параметрами не удается, хотя во всех случаях начальный участок кинетической кривой (по крайней мере до  $T_{\max}$ ), может быть описан в рамках этого уравнения (рис. 3). Учитывая эту особенность кинетики, можно оценить «монохроматическую» долю образца, циклизация которой происходит по кинетике первого порядка с постоянными значениями энергии активации и предэкспонента (в предположении, что до  $T_{\max}$  циклизуются только звенья из «монохроматической» области). В работе [7] показано, что в точках, где скорость реакции максимальна ( $T_{\max}$ ) и составляет половину этого значения ( $T_{0,5\max}$ ), отношение концентраций непрореагировавших звеньев в случае реакции первого порядка постоянно и равно 2,06. Проведя несложные математические преобразования, можно оценить кинетическую однородность образца  $\beta$ , равную отношению доли звеньев, характеризующихся монохроматической кинетикой, к общему числу циклизующихся звеньев

$$\beta = \frac{S_1 + 1,94S_2}{S_0},$$

где  $S_1$  – площадь под кривой выделения воды в интервале от начала и до  $T_{0,5\max}$ ,  $S_2$  – в интервале от  $T_{0,5\max}$  до  $T_{\max}$ ,  $S_0$  – площадь под всей кривой выделения воды от начала и до конца.

Как видно из таблицы, величина  $\beta$  сильно зависит от технологии получения исследованных образцов. Поскольку химическое строение этих образцов одинаково, существенные различия в кинетике их циклизации следует отнести на счет различия в их надмолекулярной организации, т. е. кинетическая однородность тесно связана со структурной однородностью образцов, которая во многом определяет эксплуатационные харак-

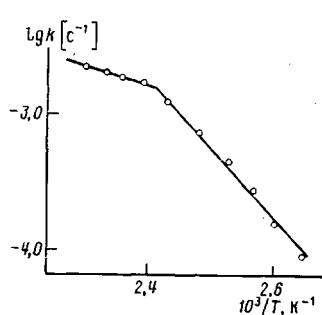


Рис. 3

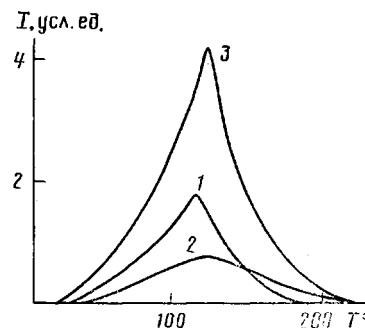


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  процесса циклизации пленки ПАК ПМ, синтезированной в ДМФА

Рис. 4. Кривые МТА твердофазной циклодегидратации пленки, полученной из комплекса ПАК ПМ с имидазолом: 1 – вода, 2 – ДМФА, 3 – имидазол

теристики как ПАК ПМ, так и полиимидов, полученных на их основе.

Твердофазная циклизация полiamидокислотных образцов различается также и по температурным параметрам реакции, к которым относятся  $T_{\text{макс}}$  и температурный диапазон процесса, характеризуемый полуширина-  
й пика выхода воды  $h_{1/2}$  (таблица). Следует отметить, что циклизация волокон ПАК характеризуется меньшими по сравнению с пленками значениями  $h_{1/2}$ . Очевидно, что величину температурного диапазона реакции можно связать со степенью кооперативности протекающих процессов. Так как кинетика процесса твердофазной циклизации ПАК ПМ во многом определяется структурными перестройками, происходящими в процессе перехода карбоксиамидных групп (КАГ) в имидный цикл, одновременность перехода различных КАГ в имидный цикл зависит от того, насколько близки друг к другу их исходные конформации. В волокне, образованном вытянутыми макромолекулами, спектр состояний КАГ должен быть уже, чем в пленке, что и выражается в уменьшении величины  $h_{1/2}$ . Следовательно, температурный диапазон реакции характеризует структурную упорядоченность карбоксиамидных групп. Отметим, что структурная упорядоченность одних только КАГ является необходимым, но не достаточным условием существования дальнего порядка во всем образце. Однако в случае таких ориентированных систем как волокна, эти явления должны быть взаимосвязаны.

#### Кинетические и температурные параметры процесса твердофазной циклизации образцов ПАК ПМ

Образец	Растворитель	Качество растворителя	Кратность вытяжки	$T_{\text{макс}}$	$\beta$	$h_{1/2}^{\circ}$	$E^*$ , кДж/моль	$\Delta S^{**}$ , Дж/моль·К
Пленка	ДМФА	Хороший, $\alpha=1,6$ **	–	148	0,8	56	63	-159
»	ДМАА	Хороший, $\alpha=1,2$ **	–	139	0,7	34	80	-113
»	ДМАА (15%) + + ацетонитрил (85%)	Плохой, на грани осаждения	–	106	0,5	20	130	+38
Волокно	–	–	6	120	0,8	33	105	-46
	–	–	11	126	0,95	30	121	+4
	–	–	19	160	1,0	14	147	+34

\* Рассчитаны на участке до  $T_{\text{макс}}$ .

\*\* Значения коэффициента набухания  $\alpha$  взяты из работы [8].

Обработка результатов неизотермической кинетики твердофазной циклодегидратации ПАК в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций позволила установить определенные корреляции между надмолекулярной организацией образцов и кинетическими параметрами реакции (например, между энтропией активации процесса  $\Delta S^*$  и кратностью вытяжки волокна  $\lambda$  (таблица)). По определению энтропия активации есть разность между энтропией активированного комплекса и энтропией исходного состояния КАГ:  $\Delta S^* = S_a - S_u$ . Поскольку лимитирующей стадией твердофазной циклизации ПАК является стадия структурных перестроек, то и величина  $\Delta S^*$  определяется в основном конформационными факторами. Конформация активированного комплекса должна быть достаточно близка к конформации жесткого имидного цикла, которая практически не зависит от конформации исходного состояния КАГ. Следовательно, число возможных состояний активированного комплекса существенно меньше, чем у исходной КАГ, и диапазон изменения энтропии активированного комплекса значительно уже, чем у исходного состояния КАГ. Поэтому можно считать, что энтропия активации есть (в определенном приближении) функция только исходного состояния образца  $\Delta S^* = S_a - S_u \approx \text{const} - S_u$ , и на основании значения  $\Delta S^*$  можно судить об относительной упорядоченности карбоксиамидных групп в образце.

Таким образом, показано, что направленное изучение неизотермической кинетики твердофазной циклодегидратации ПАК может дать интересную информацию об особенностях надмолекулярной организации полимерных образцов. Надмолекулярную организацию образцов ПАК можно широкоарьировать, меняя систему водородных связей, которую образуют молекулы полиамидокислоты и растворителя. Подобные направленные изменения возможны в результате добавок в растворы ПАК органических соединений, конкурирующих с амидными растворителями и образующими новую систему водородных связей.

Нами показано, что большинство органических соединений, имеющих только один центр взаимодействия с полимером, будучи добавлены в раствор ПАК ПМ, в пленке недерживаются и удаляются из образца в процессе сушки. Чтобы добавленное в раствор соединение удерживалось в твердой пленке, оно, как правило, должно иметь два центра взаимодействия с полимером. Такими центрами могут быть протонодонорные и протоноакцепторные группировки, а также ароматические циклы. Например, монофункциональные алифатические соединения (такие как кислоты, ангидриды, хлорангидриды, эфиры, спирты, кетоны, нитрилы и т. п.) в пленке недерживаются и удаляются в процессе сушки. В то же время их ароматические аналоги, а также бифункциональные соединения, например имидазол, образуют прочные комплексы с ПАК ПМ, которые распадаются лишь в процессе циклизации форполимера (рис. 4).

Среди комплексообразующих добавок имидазол интересен тем, что, будучи добавлен в раствор ПАК в количестве 2 молей на 1 осново-моль полимера, он практически полностью вытесняет растворитель из комплекса и катализирует реакцию твердофазной циклизации ПАК ПМ, снижая  $T_{\max}$  до 118° по сравнению со 140–150° для пленки без добавок. Очевидно, имея два активных центра (кислый протон у атома №1 и основный атом №3), имидазол образует собственную прочную систему Н-связей с КАГ, которая и определяет особенности циклизации форполимера.

Более активным катализатором по сравнению с имидазолом является бензимидазол, так же образующий комплекс с ПАК ПМ, который разрушается лишь в процессе циклизации (рис. 5). Именно образование прочного комплекса и определяет особенности протекания процесса в случае добавки бензимидазола, поскольку, как видно ниже, наибольшая эффективность катализа достигается при соотношении КАГ : бензимидазол, близком к 1:1.

Количество бензимидазола, моль/осново-моль ПАК ПМ	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$T_{\max}$	148	117	108	100	101	100
$\Delta S^*$ , Дж/моль·К	-160	21	50	151	126	84

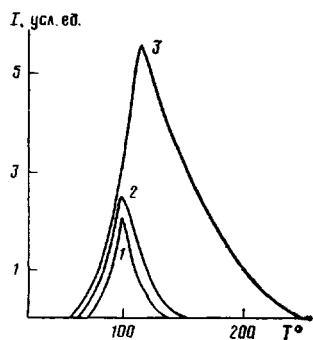


Рис. 5

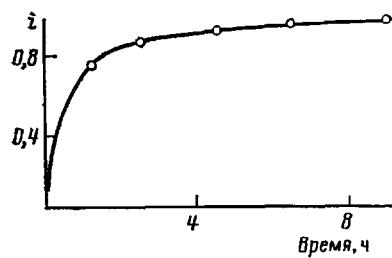


Рис. 6

Рис. 5. Кривые МТА твердофазной циклодегидратации пленки, полученной из комплекса ПАК ПМ с бензимидазолом: 1 — вода, 2 — ДМФА, 3 — бензимидазол

Рис. 6. Зависимость степени циклизации  $i$  от продолжительности реакции в изотермическом режиме при  $100^\circ$  (пленка получена из комплекса ПАК ПМ с бензимидазолом)

Циклизация пленки, содержащей 2 моля бензимидазола на 1 осново-моль полимера, происходит в узком температурном интервале ( $h_{1/2}=18^\circ$ ) и характеризуется повышенными значениями активационных параметров ( $E=160$  кДж/моль,  $\Delta S^*=126$  Дж/моль·К).

Высокое значение энтропии активации свидетельствует о высокой исходной упорядоченности комплекса карбоксиамидных групп с бензимидазолом, природу которой можно объяснить с позиций установленных закономерностей комплексообразования. Бензимидазол имеет три центра, способных к связи с КАГ: кислый протон, основный азот и ароматическое кольцо. Если считать, что связь с КАГ образуется по всем трем центрам, и, учитывая, что  $\pi-\pi$ -комплекс ароматических колец обладает взаимно-ориентирующим действием, можно ожидать, что комплекс КАГ с бензимидазолом представляет собой жесткую систему, имеющую мало степеней свободы, в которой бензимидазол играет роль матрицы, жестко фиксирующей конформацию КАГ. Снижение  $T_{\max}$  до  $100^\circ$  свидетельствует в пользу того, что конформация КАГ, определяемая строением комплекса, достаточно выгодна для замыкания цикла. Это в свою очередь приводит к тому, что реакция протекает практически без запределивания (рис. 6).

Несмотря на увеличение энергии активации процесса, циклизация комплекса с бензимидазолом протекает быстрее, чем в отсутствие последнего. Это достигается вследствие снижения свободной энергии активации процесса за счет энтропийного фактора  $T\Delta S^*$ , т. е. катализ твердофазной циклизации ПАК ПМ бензимидазолом имеет энтропийную природу и по сущности движущих факторов приближается к ферментативному катализу.

Уменьшение температуры циклизации комплекса полимера с бензимидазолом приводит к существенному снижению роли конкурирующей с циклизацией реакции внутримолекулярного распада макромолекул ПАК ПМ, что находит свое отражение в отсутствие так называемой «механической ямы» в процессе циклизации форполимера. Результаты, полученные для комплекса ПАК ПМ с бензимидазолом в общих чертах повторяются для комплексов с хинолином и другими аналогичными соединениями.

Таким образом, проведенное с помощью МТА сравнительное исследование неизотермической кинетики твердофазной циклодегидратации ПАК ПМ расширило представления относительно особенностей протекания твердофазной циклодегидратации этих форполимеров и позволило подойти к выяснению механизма катализа данного процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимииды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 281 с.
2. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2210.
3. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
4. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 132.
5. Кардаш И. Е., Лихачев Д. Ю., Никитин Н. В., Ардашников А. Я., Козлова Н. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1747.
6. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 360 с.
7. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М., 1980. 280 с.
8. Котон М. М., Калистов О. В., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Силинская И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 532.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28.X.1986

## NONISOTHERMAL KINETICS OF SOLID-PHASE CYCLODEHYDRATATION OF POLYAMIC ACIDS

Shibaev L. A., Stepanov N. G., Sazanov Yu. N.

### Summary

Nonisothermal kinetics of solid-phase cyclodehydration of poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitic acid has been studied using mass-spectrometric thermal analysis. For film samples the polychromatic kinetics was observed, for fibers – the monochromatic one. The possibility of catalysis of cyclization as a result of formation of complexes between the polymer and imidazol and its derivatives was shown.