

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. М. И. Цаповецкий, Л. А. Лайус, Т. И. Жукова,  
С. М. Якопсон

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ АМИДОКИСЛОТ

Исследована кинетика термической циклизации олигомерных амидокислот в твердом состоянии. Показано, что при термической обработке олигоамидокислот с функциональными концевыми группами происходит конденсация по этим группам, протекающая с аномально высокой скоростью, несмотря на то что процесс осуществляется в твердой фазе. Сделано заключение, что реакция протекает по механизму эстафетной передачи функциональности. Оценен эффективный коэффициент диффузии этого процесса.

Известно, что ПИ-пленки с наилучшими механическими характеристиками получаются из растворов полiamидокислот (ПАК), приготовленных при эквимольном соотношении мономеров. Эквимольность обеспечивает получение ПАК с высокой ММ. При отклонении от эквимольности на 5–10% происходит снижение молекулярной массы ПАК и конечного продукта – ПИ [1, 2]. На основании этих данных логично сделать заключение, что низкомолекулярные (олигомерные) амидокислоты (ОАК) нецелесообразно использовать для получения ПИ-пленок. Однако ранее проведенные исследования показали, что ПИ с хорошими механическими характеристиками могут быть получены и из ПАК со сравнительно низкой ММ. Более того, свойства ПИ мало связаны с молекулярной массой ПАК и определяются условиями термоциклизации [3, 4]. Патентные данные [5] также свидетельствуют о том, что и из ОАК могут быть изготовлены ПИ с хорошими свойствами.

Такая ситуация становится понятной, если принять во внимание явление эстафетной передачи функциональности (ЭПФ), имеющее место при термообработке ПАК и описанное в работе [6]: условием реализации высокой молекулярной массы ПИ, получаемого из ОАК, является наличие эквимольного соотношения между разноименными функциональными группами в форполимере, а не его высокая ММ. При этом ангидридные группы, по крайней мере часть из них, могут находиться в гидролизованном состоянии.

Кинетике и механизму термической циклизации ПАК в твердом состоянии уделено много внимания [7]. Установлено, что при снижении молекулярной массы ПАК процесс циклизации ускоряется. Однако это было показано на объектах с заблокированными концевыми группами. Представляло интерес выяснить, каковы особенности процесса образования ПИ из ОАК, имеющих концевые функциональные группы, т. е. способных к увеличению своей ММ в процессе твердофазной термоциклизации. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Амидокислоты синтезированы поликонденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира в ДМФА. ПАК синтезированы при эквимольном соотношении мономеров, концентрация растворов 12 вес.%. ОАК получали третьями способами: при избытке 10 и 20% диангидрида (образцы ОАК-А-10 и ОАК-А-20) – концы цепей закрыты ангидридными группами; при избытке 10 и 20% диамина (ОАК-Б-10 и ОАК-Б-20), в этом случае цепи имеют аминные концевые группы (ангидридоизбыточные растворы в дальнейшем обозначены ОАК-А, а аминоизбыточные – ОАК-Б); смешением растворов ОАК-А и ОАК-Б с одинаковым разбалансом (обозначения: ОАК-10 и ОАК-20). Концентрация всех растворов ОАК была 30%.

При смешивании растворов ОАК-А, ОАК-Б может происходить увеличение ММ

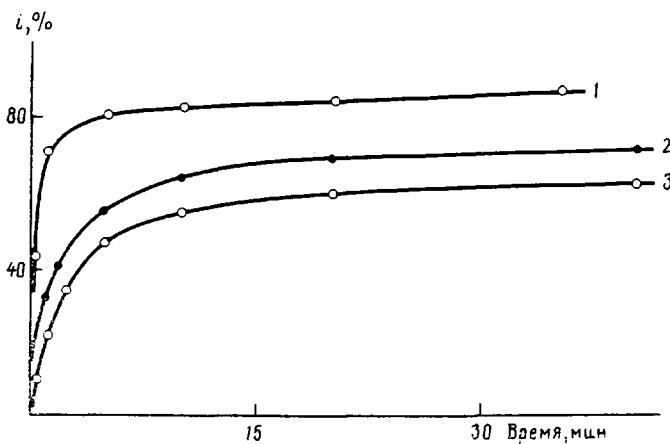


Рис. 1. Зависимость степени имидизации  $i$  от продолжительности термообработки при 160° пленок ОАК-20 (1), ОАК-10 (2) и ПАК (3)

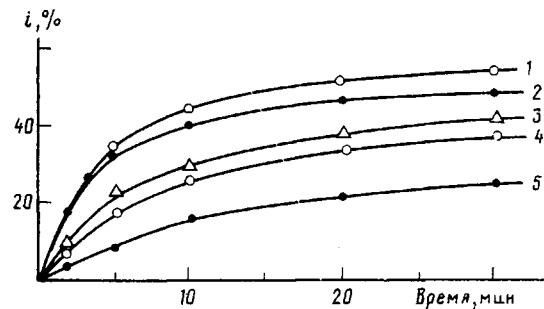


Рис. 2. Изотермы циклизации при 140° пленок ОАК-А-20 (1), ОАК-А-10 (2), ОАК-20 (3), ОАК-10 (4) и ПАК (5)

полимера в результате взаимодействия полимерных цепей по концевым группам. В действительности так оно и было, если смешение производилось вскоре (не позднее чем через 1,5–2 ч) после приготовления исходных растворов ОАК. Однако если исходные растворы до смешения выдерживали при комнатной температуре не менее суток, то существенного роста ММ не наблюдалось. Это видно из того, что приведенная вязкость  $\eta_{sp}$  смешанных растворов (концентрация 0,5%) не выходила за пределы  $\eta_{sp}$  исходных растворов. Так, для ОАК-А-10, ОАК-Б-10 и ОАК-10  $\eta_{sp}$  была соответственно равна 0,44, 0,8 и 0,65 дL/г. Для растворов с 20% разбалансом соответствующие значения  $\eta_{sp}$  составляли 0,36, 0,68 и 0,43 дL/г. Очевидно, что с течением времени в растворах происходитdezактивация ангидридных групп, возможно, в результате гидролиза. В дальнейшем все смешанные растворы готовили после суточной выдержки исходных растворов при комнатной температуре.

Исходя из соотношения мономеров, степени поликонденсации ОАК при 10 и 20%-ном разбалансе составляли ~10 и 5, а ПАК – 100 единиц. Реальные значения степеней поликонденсации разбалансированных ОАК, как показано в работе [1], незначительно отличаются от расчетных.

Пленки из форполимеров толщиной 15–20 мкм готовили отливанием на стеклянных пластинках, сушили при 50°. Затем исследовали кинетику изменения содержания имидных циклов и ангидридных групп в процессе термообработки пленок в области температур 140–180°. ИК-спектроскопическая методика определения концентрации имидных (по полосе 720  $\text{cm}^{-1}$ ) и ангидридных (1860  $\text{cm}^{-1}$ ) групп описана в работе [6]. Концентрацию аминных групп не контролировали из-за отсутствия четких аналитических полос.

На рис. 1 представлены изменения степеней циклизации во времени  $i = i(t)$  при термообработке при 160° пленок, полученных из смешанных растворов ОАК и из ПАК. Видно, что с увеличением ММ исходной ОАК снижается скорость циклизации, снижается и уровень степеней циклизации, отвечающих кинетической остановке реакции. Такое поведение естественно, так как известно, что скорость циклизации зависит от молекулярной подвижности и способности цепей к осуществлению конформационных перестроек, которая у низкомолекулярных полимеров существенно выше.

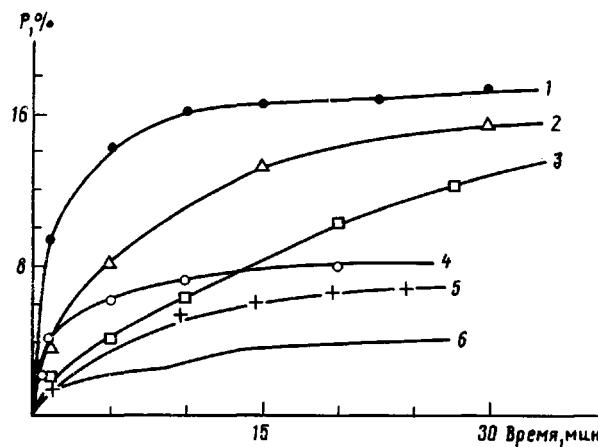


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации концевых ангидридных групп  $P$  от продолжительности термообработки пленок ОАК-А-20 (1–3) и ОАК-А-10 (4–6) при 180 (1, 4), 160 (2, 5) и 140° (3, 6)

Однако ММ исходной ОАК еще не определяет полностью кинетику циклизации полимера. Так, из приведенных на рис. 2 данных видно, что циклизация ОАК в смешанных растворах происходит медленнее, чем в ангидридоизбыточных, хотя степени поликонденсации в исходном состоянии тех и других одинаковы. Такое поведение объясняется тем, что полимер, состоящий из цепей, имеющих концевые группы только одного типа, не способен к увеличению ММ в ходе термообработки, и она остается постоянной. В то же время в пленках, изготовленных из смешанных растворов, при термообработке могут происходить процессы поликонденсации, приводящие к росту ММ и снижающие подвижность цепей.

Такие представления подтверждаются наблюдениями за ангидридными группами в исследуемых образцах. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что в исходных пленках ОАК-А-10 и ОАК-А-20 отсутствуют концевые ангидридные группы. Отсутствие их обусловлено тем, что при хранении растворов и в ходе приготовления пленок ангидридные группы успевают гидролизоваться. Однако при термообработке они постепенно проявляются. Кинетика их образования (реакция первого порядка), как и кинетика циклизации, имеет полихроматический характер, хотя и значительно слабее выраженный.

Предельное количество ангидридных групп на стадии кинетической остановки приближается к величине, заданной условиями синтеза (в нашем случае 10 и 20%), однако не достигает его. Не исключено, что какая-то часть концевых ангидридных групп в условиях синтеза и формирования пленок претерпевает необратимые изменения. Константы скорости образования ангидридных групп, рассчитанные по начальным участкам кривых для температур 140, 160 и 180°, составляют соответственно  $0,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Образование ангидридных групп в пленках, приготовленных из смесей ОАК или из ПАК, т. е. в пленках, содержащих эквимольное соотношение ангидридных и аминных групп, имеет иной характер (рис. 4). Во-первых, даже на стадии кинетической остановки реакции их количество сравнительно невелико, в несколько раз ниже, чем задано условиями синтеза, и мало отличается от такового в ПАК. Во-вторых, хотя в ПАК, в исходной пленке отсутствуют ангидридные группы, тем не менее самого кратковременного нагревания достаточно для того, чтобы образовалось их заметное количество, которое после периода некоторой неустойчивости стабилизируется на одном уровне. Неустойчивая стадия воспроизводится плохо. Концентрация ангидридных групп  $P$  в этот период может несколько возрастать или падать. Причины этого явления пока неясны. Резкий первоначальный скачок  $P$  наблюдается в ПАК неизменно. Есть все осно-

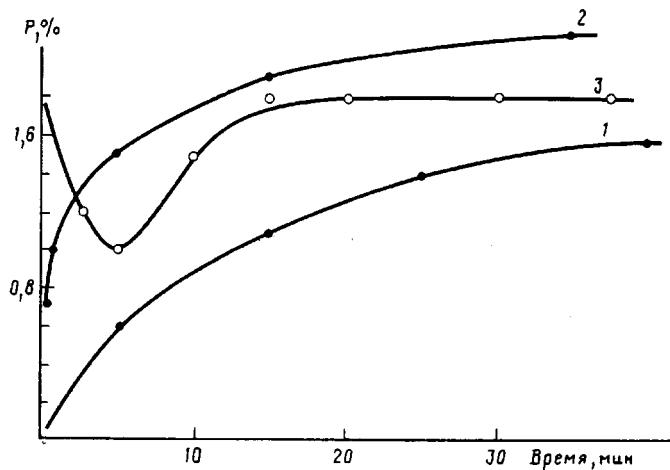
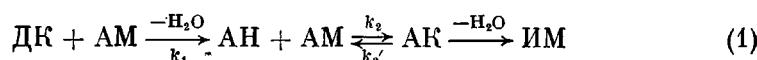


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации концевых ангидридных групп  $P$  от продолжительности термообработки при  $160^{\circ}$  пленок ОАК-20 (1), ОАК-10 (2) и ПАК (3)

вания считать, что он обусловлен внутримолекулярным распадом цепей. Распадаются только длинные цепи; короткие же не распадаются (в ОАК-10 и ОАК-20). Ангидридные группы в них образуются только за счет концевых дикислотных группировок, а резкий начальный скачок отсутствует. Поскольку при нагревании ОАК происходит поликонденсация по концевым группам, то наблюдаемое по ИК-спектрам количество ангидридных групп не достигает количества, заданного условиями синтеза.

Таким образом, схему основных химических реакций, происходящих при образовании ПИ из ОАК, можно представить как



Здесь ДК, АМ, АН, АК и ИМ означают соответственно дикислотную, аминную, ангидридную, амидокислотную и имидную группы. Первые три из них — концевые, а последние две — внутрицепные.

В приведенной цепи химических превращений лимитирующей стадией оказывается первая, т. е. реакция образования ангидридных циклов из концевых дикислотных групп. Это следует из того факта, что при нагревании пленок, изготовленных из ОАК-10 и ОАК-20, в образце не происходит накопления ангидридных групп до соответствующего уровня 10 или 20%. Их оказывается не более 1,5—2%. Следовательно, вскоре после образования ангидридные группы вступают в реакцию поликонденсации.

Высокая скорость этой реакции обусловлена тем, что взаимодействие ангидридных и аминных групп осуществляется по эстафетному механизму [6]. В противном случае, если бы взаимодействие осуществлялось путем трансляционной диффузии концевых групп, скорость реакции была бы на много порядков ниже.

В работе [8] отмечалось, что дегидратация  $\alpha$ -дикарбоксильных фрагментов при температурах  $T \geq 140^{\circ}$  не является лимитирующей стадией циклизации высокомолекулярных ПАК. Имеющиеся расхождение, видимо, связано с принципиальным различием молекулярной массы ПАК и ОАК. В случае ОАК синтез в твердой фазе играет определяющую роль. Вновь синтезированные амидокислотные группировки оказываются в стерически удобном для циклизации состоянии и при температурах, используемых в эксперименте, циклизуются с высокой константой скорости. В случае высокомолекулярной ПАК процесс синтеза не играет такой роли, и лимитирующей стадией, безусловно, является циклизация амидокислотных группировок, а не дегидратация [9—12].

Уровень распада амидокислотных группировок  $P \sim 1,5\text{--}2\%$  с некоторыми отклонениями поддерживается и при повышении температуры опыта до  $300^\circ$ , после чего снижается практически до нуля. Этот спад, как и в случае высокомолекулярной ПАК, видимо, обусловлен распадом непрореагировавших ангидридных групп, ведущим к образованию межмолекулярной сшивки. В случае ОАК количество непрореагировавших друг с другом разноименных концевых групп несколько больше, чем в ПАК. Об этом свидетельствует более высокий модуль упругости (измеренный при  $400^\circ$ ) ПИ-пленки, полученной из ОАК ( $E=500\text{--}600$  МПа), по сравнению с пленкой из ПАК (200 МПа).

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать эквивалентный коэффициент диффузии групп  $D$ , обусловленный механизмом ЭПФ. Обозначим концентрации дикислотных и аминных групп соответственно  $c_{\text{дк}}$ ,  $c_{\text{ан}}$  и  $c_{\text{ам}}$ . Тогда, согласно схеме (1),

$$\frac{dc_{\text{ан}}}{dt} = k_1 c_{\text{дк}} - k_2 c_{\text{ан}} \cdot c_{\text{ам}} \quad (2)$$

$$k_2 = \frac{k_1 c_{\text{дк}} - (dc_{\text{ан}}/dt)}{c_{\text{ан}} c_{\text{ам}}} \quad (3)$$

В случае стационарного процесса, когда накопление ангидридных групп не происходит,  $dc_{\text{ан}}/dt=0$  и  $k_2=k_1 c_{\text{дк}}/c_{\text{ан}} \cdot c_{\text{ам}}$ . Принимая во внимание соотношение Смолуховского [13]  $k_2=8\pi r_0 D$  ( $r_0$  – радиус захвата, принимаемый обычно 5 Å), получим

$$D = k_1 c_{\text{дк}} / 8\pi r_0 c_{\text{ан}} \cdot c_{\text{ам}} \quad (4)$$

При степени поликонденсации, равной 10, начальная концентрация  $c_{\text{дк}}=2 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ , при  $160^\circ$   $k_1=1,3 \cdot 10^{-3}$ , а  $c_{\text{ан}}$ , как видно из рис. 4, составляет  $\sim 2\%$  от полного числа повторяющихся звеньев, т. е.  $c_{\text{ан}}=4 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ . Близкое к этому значение имеет и  $c_{\text{ам}}$ . Из уравнения (4) находим  $D=-10^{-16}$  см $^2$  с $^{-1}$ . Это на  $\sim 6\text{--}7$  порядков выше, чем коэффициент трансляционной диффузии в конденсированных полимерах вблизи температуры размягчения [14].

По своим механическим характеристикам ПИ-пленки, полученные из ОАК, находятся на уровне обычных ПИ-пленок: прочность до 160–180 МПа, удлинение при разрыве до 70–80%, модуль упругости 2500–2700 МПа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. М., Смирнова В. Е., Беленъкий Б. Г., Колегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 378.
2. Смирнова В. Е., Бушин С. В., Лайус Л. А., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2210.
3. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Спирина Т. Н., Чудина Л. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1064.
4. Bell V. L., Stamy B. L., Gager M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 14. P. 2274.
5. Способ получения термостабильных полиимидов // Пат. 3632554 США // РЖХим. 1972. 21 С 263 П.
6. Цеповецкий М. И., Лайус Л. А., Жукова Т. И., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 920.
7. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328.
8. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 2. С. 156.
9. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863
10. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В., Оприц З. Г., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1137.
11. Цеповецкий М. И., Лайус Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 979.
12. Выгодский Я. С., Нечаев П. П., Спирина Т. Н., Чудина Л. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1516.

13. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 359.  
14. Бресслер С. Е., Казбеков Э. П., Фомичев В. Н., Сеч Ч., Смейтек П. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 2. С. 675.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
06.09.89

M. I. Tsapovetskii, L. A. Laius, T. I. Zhukova, S. M. Yakopson

**THERMAL CYCLIZATION OF OLIGOMER AMIDE ACIDS**

**S u m m a r y**

Kinetics of thermal cyclization of oligomer amide acids in the solid state has been studied. Thermal treatment of oligoamide acids having functional end groups is shown to be accompanied by the condensation via these groups proceeding with anomalously high rate in spite of the solid phase. The reaction is concluded to proceed following the mechanism of the relayrace transfer of functionality. The effective coefficient of diffusion of this process is evaluated.