

УДК 541(127+64):542.954

© 1991 г. М. А. Михайленко, И. Е. Кардаш

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИ(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)- 2,5-ДИКАРБОИЗОПРОПОКСИТЕРЕФТАЛАМИДА

Изучена кинетика термической твердофазной имидизации поли(4,4'-дифенилоксид)-2,5-дикарбозопропокситерефталамида. Анализ кинетических кривых проведен на основании двухстадийной схемы процесса, предполагающей промежуточное образование активного для имидизации состояния. Первая стадия представлена в виде суммы независимо протекающих релаксационных процессов, различающихся характеристическими временами, энергиями активации и размерами соответствующих кинетических единиц. Вторая стадия соответствует химическому акту замыкания имидного цикла.

В работах [1, 2] установлено, что процесс термической твердофазной имидизации полиамидокислот (ПАК) характеризуется кинетической остановкой реакции, связанной с уменьшением константы скорости реакции первого порядка по мере повышения степени имидизации.

Кинетическая остановка реакции определяется неэквивалентностью реагирующих амидокислотных групп (АКГ). В начале процесса скорость реакции определяется в основном расходом более активных АКГ, а затем — менее активных.

Представления о кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, принимающих участие в гомогенных с макроскопической точки зрения процессах, использованы для описания кинетики отжига радиационных дефектов [3] и кинетики гибели свободных радикалов в конденсированной фазе при низких температурах [4, 5].

Согласно работе [6], взаимная ориентация частиц, вступающих в реакцию в конденсированной среде, нуждается в преодолении потенциального барьера, связанного с взаимодействием частицы со стенками клетки. В жидкости с малой вязкостью время релаксации формы клетки соизмеримо с временем осуществления элементарного химического акта (10^{-13} с). В полимере время релаксации формы клетки может быть много больше времени осуществления элементарного акта. К тому же полимеры характеризуются широким спектром времен релаксации.

На основании представлений о кинетической неэквивалентности АКГ в работах [7—9] предложена двухстадийная схема процесса:



где B^* относится к исходному состоянию ПАК, B — к состоянию, которое характеризуется набором АКГ с конформацией, «удобной» для циклизации, C — имидные звенья.

Известны различные подходы для описания кинетики твердофазной имидизации ПАК [8—11]. В работе [8] первая стадия представляет собой переход АКГ из разных состояний (j) в состояние B с константой $k(j)$. Используется зависимость

$$k(j) = Ae^{-j}e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (2)$$

где j — параметр активности, характеризующий готовность АКГ к имидизации. Постулируется ступенчатое распределение АКГ по состояниям j .

Анализ сводится к нахождению плотности исходного распределения АКГ по состояниям j , величин параметров j , а также значений U и A в уравнении (2) и параметров в уравнении Аррениуса для константы второй, химической, стадии в схеме (1). В работе [9] моделируется зависимость кинетики от степени циклизации.

Представляет интерес получить количественные данные о влиянии среды на протекание твердофазной реакции имидизации.

Используем понятие клетки – состояния, в котором АКГ готовы к образованию имидного цикла [8]. Остальные АКГ находятся в состояниях, различающихся степенью «готовности» к циклизации. При достижении теплового равновесия в образце устанавливается некоторое исходное распределение АКГ по состояниям. В результате теплового движения возможен переход АКГ из одного состояния в другое. При повышении температуры начинает протекать процесс имидизации. Учитывая, что низкомолекулярный продукт имидизации удаляется из зоны реакции, переход АКГ в имидное состояние можно считать необратимым.

Воспользуемся уже известной схемой (1) и запишем некоторые исходные уравнения.

Скорость стадии I – скорость подпитки клетки

$$\rho(t) = -\frac{dB^*}{dt} \quad (3)$$

Скорость стадии II – скорость имидизации

$$\omega = -\frac{dB}{dt} = kB \quad (4)$$

Для константы этой скорости k должно выполняться уравнение Аррениуса

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5)$$

Поскольку концентрации измеряются в мольных долях, в любой момент времени $B^* + B + C = 1$, а в момент $t=0$ $C_0=0$ и $B_0^* + B_0 = 1$.

Скорость изменения населенности клетки описывается уравнением

$$\frac{dB}{dt} = \rho(t) - \omega \quad (6)$$

Учитывая формулу (4), интегрируем выражение (6) и получаем уравнение, описывающее зависимость населенности клетки от времени

$$B = \frac{B_0}{e^{kt}} + e^{-kt} \int_0^t e^{kt} \rho(t) dt, \quad (7)$$

где B_0 – населенность клетки в момент времени $t=0$.

Скорость имидизации равна

$$\omega = kB = \frac{k}{e^{kt}} \left(B_0 + \int_0^t e^{kt} \rho(t) dt \right) \quad (8)$$

Очевидно, что при $t \rightarrow 0$ подынтегральное выражение также будет стремиться к нулю. Тогда выражение (8) обращается в (9)

$$\omega = \frac{kB_0}{e^{kt}} \quad \text{или} \quad \ln \omega = \ln(kB_0) - kt \quad (9)$$

Это приближение позволяет вычислить значения k и B_0 по начальным участкам зависимостей $\ln \omega$ от t .

Заменив в выражении (8) интеграл суммой $N = \frac{t}{\delta}$ слагаемых, где

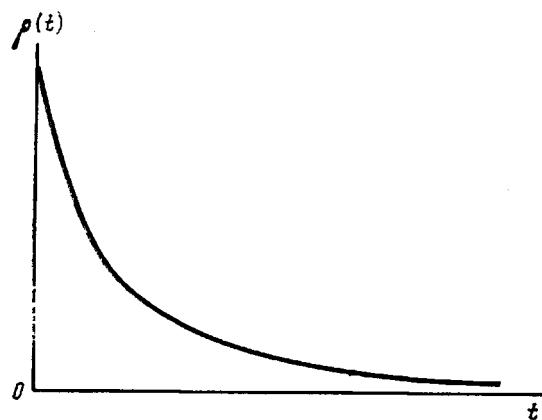


Рис. 1. Вид зависимости скорости подпитки клетки $\rho(t)$ от времени t

δ – шаг интегрирования, получаем

$$\omega_N = \frac{k}{e^{kt}} \left(B_0 + \sum_{i=1}^N e^{kt_i} \rho(t_i) \delta \right)$$

Отсюда можно найти значения $\rho(t_i)$ в точках $t_i = i\delta$ (i – номер очередного шага интегрирования), используя экспериментальные данные ω_i и k

$$\rho(t_i) = \frac{\omega_i e^{kt_i} - \omega_{i-1}}{k \delta e^{kt_i}} \quad (10)$$

Определенная таким образом зависимость $\rho(t)$ выглядит как спадающая кривая (рис. 1).

Выше мы уже рассмотрели существование исходного распределения АКГ по состояниям, определяемого тепловым равновесием при данной температуре образца. При освобождении одного из таких состояний (клетки) в результате необратимого перехода АКГ в имидное состояние возникает релаксационный процесс, направленный в сторону восстановления равновесного распределения.

Физическая природа такого процесса может включать как совокупность независимых конформационных переходов фрагментов макромолекул, так и другие физико-химические процессы: распад сольваты АКГ·Sol, реакции распада и ресинтеза АКГ и т. п. [12].

Если принять, что элементарные релаксационные процессы описываются экспоненциальным законом, то для суммы m независимых процессов можно записать

$$\rho(t) = \sum_{y=1}^m \varphi_y(t) = \sum_{y=1}^m R_y e^{-t/t_y}, \quad (11)$$

где $\varphi_y(t)$ – скорость элементарного релаксационного процесса; R_y – вклад y -го элементарного процесса; t_y – характеристическое время y -го процесса.

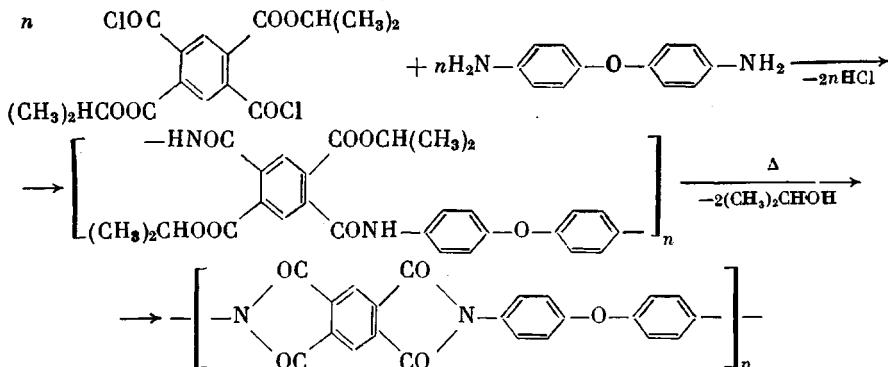
Для дальнейшего анализа зависимости (11) примем следующие условия: 1) значение m конечно, т. е. сумма имеет дискретный характер; 2) величины t_y существенно различаются для каждого y ; 3) время эксперимента велико настолько, что поздняя стадия релаксации определяется только слагаемым с $y=m$ (в данном случае $t \approx 8 \cdot 10^3$ с).

Тогда для анализа зависимости (11) применим графоаналитический метод Брюханова – Тобольского [13]. Он позволяет найти значения параметров R_y , t_y , а также определить число слагаемых m . Для описания отдельных релаксационных процессов используем известное уравнение

$$t_y = t_{0y} e^{U_y/kT}, \quad (12)$$

где U_y — энергия активации y -го процесса; t_{0y} — предэкспонента; T — температура опыта.

В качестве объекта исследования был выбран форполимер, полученный поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилоксида с 2,5-дикарбозопропокситерефталоилхлоридом в растворе в ДМАА при 10°.



Синтез дихлорангидрида проводили аналогично [14]. Изомерную чистоту проверяли методом ПМР-спектроскопии, она составляла 100% [14]. Температура плавления 2,5-дикарбозопропокситерефталоилхлорида $T_{пл}=96^{\circ}$. 4,4'-Диаминодифенилоксид очищали перекристаллизацией из водно-акетоновой смеси и последующей сублимацией. Температура плавления соответствовала литературным данным.

Кинетику имидизации изучали методом ИК-спектроскопии по изменению оптической плотности полосы 725 cm^{-1} [15] на приборе «Perkin – Elmer» (модель 180). Имидизацию осуществляли непосредственно в кюветном отделении прибора при помощи специальной термостатируемой кюветы [2].

Полимер после синтеза высаждали в воду, промывали водно-метанольной смесью и сушили в вакууме при 40°.

Приведенная вязкость форполимера в ДММА (0,5 г/дл, 25°) составляла 1,17 дL/г. Образцы готовили поливом раствора полимера в ДМАА на тонкие германьевые пластинки, на которых и осуществляли имидизацию. Степень имидизации определяли по формуле

$$C = \frac{(D_{725} - D_{725}^0)/D_{1015}}{[(D_{725} - D_{725}^0)/D_{1015}]_{ст}},$$

где D_{725} — текущая оптическая плотность полосы при 725 cm^{-1} , D_{725}^0 — оптическая плотность при 725 cm^{-1} в исходном образце, D_{1015} — оптическая плотность полосы при 1015 cm^{-1} (внутренний стандарт). Индекс «ст» относится к тому же образцу, дополнительно прогретому в течение 0,5 ч при 350° (100%-ная степень имидизации).

Использование в работе поли- α -эфиримид для изучения кинетики имидизации обусловлено тем, что в случае имидизации ПАК протекают реакции распада АКГ и их ресинтеза [12], которые могут осложнить анализ процесса.

Прибор позволял регистрировать аналитическую часть спектра (1045–660 cm^{-1}) с минимальным интервалом ~190 с. Первую точку снимали через ~80 с от начала опыта. Таким образом регистрировали около 15 точек в течение ~2,5 ч.

Измеренные значения C при разных температурах циклизации графически аппроксимировали в кинетические кривые (рис. 2), сведенные затем в таблицы значений C с шагом по $t=200$ с. Начальные участки кривых табулировали с шагом 50 с.

Для нахождения зависимости скорости имидизации от времени экспериментальные массивы были численно продифференцированы по формуле

$$w_i = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\delta},$$

где i — номер узловой точки, δ — шаг дифференцирования.

Как видно из рис. 2, кинетические кривые имеют типичный для твердофазной имидизации характер.

Результаты, полученные при обработке экспериментальных кинетических зависимостей с использованием уравнений (9) и (5), представлены в табл. 1.

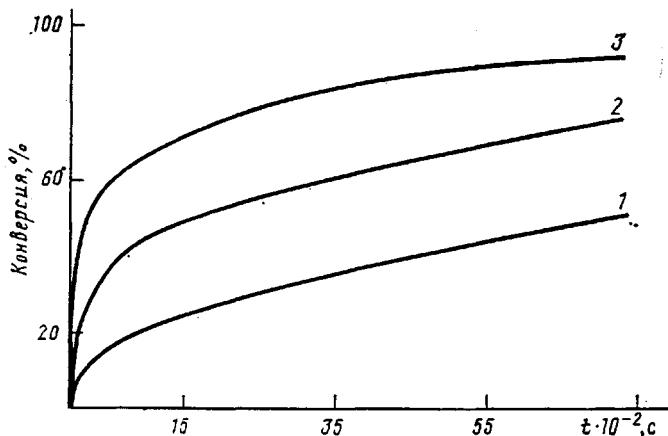


Рис. 2. Зависимость конверсии поли(4,4'-дифенилоксид)-2,5-дикарбоизопропокситерефталамида в полиимид от времени для $T=224$ (1), 243 (2) и 263° (3)

Полученные нами значения E и $\ln A$ находятся в соответствии с данными [16] по имидизации поли-*o*-эфиримидов на основе 2,5-декарбометокситерефталоилхлорида и таких диаминов, как анилинфталеин ($49,7$ кДж/моль и $7,23$) и анилинфлуорен ($37,2$ кДж/моль и $4,19$). Дальнейший анализ кинетики с использованием уравнений (10)–(12) и графоаналитического метода позволил получить параметры стадии I имидизации (табл. 2). Выявлено четыре релаксационных процесса ($y=1$ соответствует самому медленному). Четвертый процесс при 263° протекает так быстро, что становится трудно определимы по данной методике.

На рис. 3 совмещены графические зависимости скоростей элементарных процессов, рассчитанные из полученных параметров стадии I, от времени,

Таблица 1

Значения констант скоростей стадии II имидизации и параметры уравнения Аррениуса [5]

T°	$k \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$	$\ln A$	B_0
224	0,952			0,11
243	1,45	45,5	6,35	0,27
263	1,915			0,55

Таблица 2

Параметры стадии I имидизации

y	T°	$R_y \cdot 10^5, \text{ с}^{-2}$	$t_y, \text{ с}$	$t_{0y}, \text{ с}$	$U_y, \text{ кДж/моль}$
1	224	2,25	28 800	$2,58 \cdot 10^{-12}$	153,6
	243	2,06	12 000		
	263	3,91	2 545		
2	224	1,67	1 400	$5,08 \cdot 10^{-7}$	89,4
	243	12,65	459		
	263	7,05	324		
3	224	25,35	209	$1,06 \cdot 10^{-2}$	41,0
	243	32,55	151		
	263	43,07	131		
4	224	401	49,05	0,936	16,4
	243	1060	42,86		
	263	—	—		

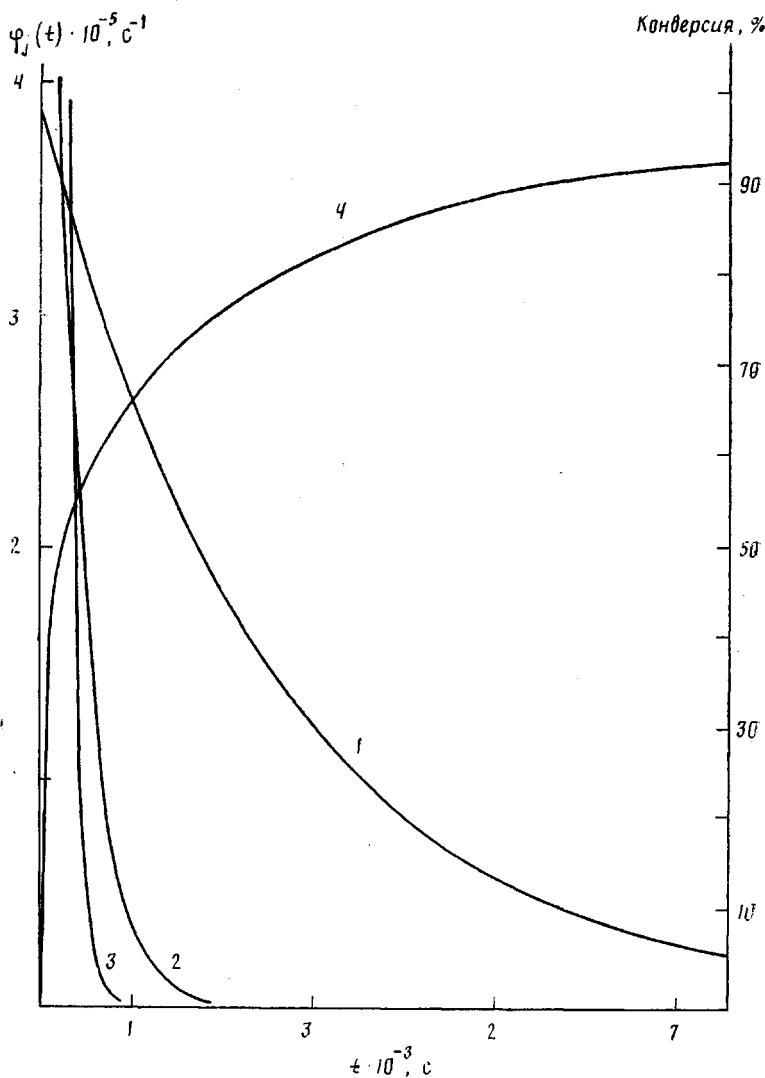


Рис. 3. Зависимость скорости элементарных процессов $\phi_j(t)$ (1–3) и конверсии (4) от времени при 263° для $y=1$ (1), 2 (2) и 3 (3)

а также кривая накопления имидных звеньев для $T=263^\circ$. Видно, что начиная со степени имидизации $\sim 75\%$ кинетика имидизации практически полностью определяется вкладом самого медленного первого физического процесса ($t_1 \gg t_x$, где $t_x = 1/k$).

Обращает на себя внимание существенная зависимость вкладов быстрых релаксационных процессов (R_2 и R_3) от температуры в отличие от медленных. Исходя из зависимости (11), R_y являются начальными скоростями элементарных релаксационных процессов

$$\phi_y(0) = R_y$$

Для $\phi_y(t)$ можно записать

$$\phi_y(t) = -\frac{dB_y^*}{dt} = k_y B_y^*,$$

где $k_y = 1/t_y$.

Тогда $\phi_y(0) = R_y = k_y B_{0y}^*$, где B_{0y}^* – начальная населенность y -го состояния. Очевидно, что сильная зависимость R_3 и R_4 от температуры определяется сомножителем B_{0y}^* .

Если интерпретировать параметр t_{0y} как период колебаний кинетической единицы около положения равновесия, можно оценить ее размеры

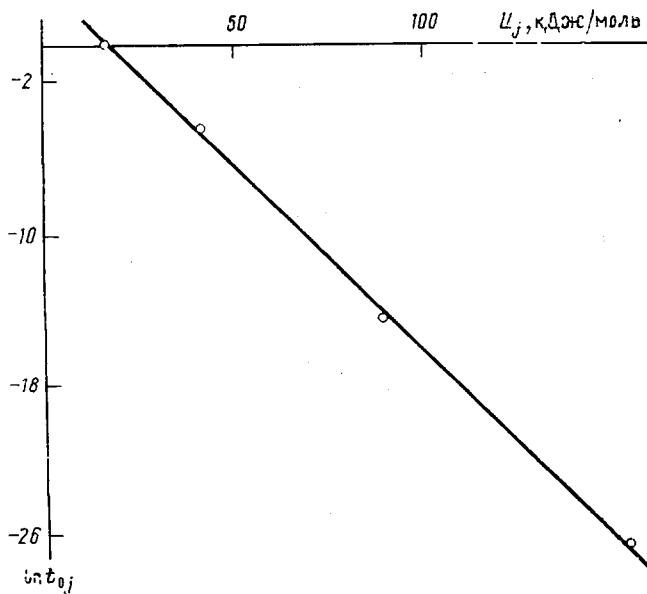


Рис. 4. Компенсационный эффект для элементарных процессов подпитки клетки

по формуле

$$t_{0y} \cong \frac{V_y^{1/y}}{(6k_B T/d_y)^{1/y}},$$

где V_y — объем кинетической единицы; d_y — ее плотность; k_B — константа Больцмана; T — температура, К [17].

Примем плотность поли(4,4'-дифенилоксид)-2,5-дикарбоизопропокситерефталамида, содержащего ДМАА, равной $1300 \text{ кг}/\text{м}^3$ (измерена взвешиванием пленки известного размера), $T=200^\circ$ и $a_y = \sqrt[3]{V_y}$ — линейный размер кинетической единицы. Значения a_y для $y=1, 2, 3$ и 4 составляют соответственно $1,08 \cdot 10^{-9}$, $2,38 \cdot 10^{-8}$, $1,28 \cdot 10^{-6}$ и $7,66 \cdot 10^{-6}$ м. Как видно, наименьшее значение a_y соизмеримо с протяженностью повторяющегося звена макромолекулы ($\approx 15 \text{ \AA}$) [15].

Сопоставление значений t_{0y} и U_y показывает их антибатное изменение. В координатах $\ln t_{0y} - U_y$, точки для $y=1, 2, 3$ и 4 ложатся на одну прямую (рис. 4). Этот компенсационный эффект характерен для большого числа химических реакций в конденсированной фазе и физических явлений (диффузия газов в твердых телах, вязкость, электропроводность полупроводников) [18]. Большие различия в энергиях активации элементарных релаксационных процессов свидетельствуют о существенной неоднородности локальных условий их протекания (видимо, чем больше энергия активации, тем меньших размеров кинетические единицы способны участвовать в процессе подпитки клетки). Энергия активации $U_4=16,4 \text{ кДж}/\text{моль}$ соизмерима с энергией диссоциации водородных связей [19].

В заключение необходимо рассмотреть происхождение величины B_0 . Отсутствие на кинетической кривой имидизации индукционного периода свидетельствует о том, что значение $B_0>0$. Очевидно, экспериментальную величину B_0 можно представить в виде

$$B_0=b+\beta,$$

где b — начальная населенность клетки, β — вклад неучитываемого быстрого релаксационного процесса. Зависимость B_0 от температуры хорошо спрямляется в координатах $\ln B_0 - 1/T$.

Таким образом, кинетика твердофазной имидизации поли-*o*-эфирамида может быть представлена двумя стадиями. Протекание стадии I определяется набором релаксационных процессов сложной физико-химической природы, приводящих к образованию активного для имидизации состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Калистова Е. В., Адррова Н. А., Флоринский Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. С. 2185.
2. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якушин Ф. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 598.
3. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев А. С. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 660.
4. Lebedev Ya. S., Iermolajev U. K., Vojevodsky V. V. V Intern. Symp. of Free Radicals Upsala, 1961. Р. 37.
5. Михайлов А. И., Лебедев А. С., Бубен Н. Я. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 1. С. 48.
6. Денисов Е. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 1. С. 51.
7. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Крачченко Т. В., Оприц З. Г., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1137.
8. Лайус Л. А., Цаповецкий М. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2265.
9. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 979.
10. Baise A. I. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. P. 4043.
11. Palmese G. R., Gillham J. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 5. P. 1925.
12. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863.
13. Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. Л., 1972. С. 376.
14. Эльмесов А. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1989.
15. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимины – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 61.
16. Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Геращенко З. В., Нурмухаметов Р. Н., Аскадский А. А., Коршак В. В., Виноградов С. В., Белеевцева Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2449.
17. Лигидов М. Х., Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Айазов А. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 573.
18. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 4. С. 496.
19. Шибаев Л. А., Даунгаузер С. А., Степанов Н. Г., Четшена Л. А., Магомедова Н. С., Бельский В. К., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 790.

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

Поступила в редакцию
25.12.90

M. A. Mikhailenko, I. Ye. Kardash

KINETICS OF THERMAL SOLID-PHASE IMIDIZATION OF POLY-(4,4'-DIPHENYLOXIDE)- 2,5-DICARBOISOPROPOXYTEREPHTHALAMIDE

S u m m a r y

Kinetics of thermal solid-phase imidization of poly-(4,4'-diphenyloxide)-2,5-dicarboisopropoxyterephthalamide has been studied. Kinetic curves are analysed on the base of the two-stage scheme of the process assuming the intermediate formation of the imidization-active state. The first stage is considered as a sum of independent relaxational processes with various characteristic times, energies of activation and dimensions of corresponding kinetic unities. The second stage corresponds to the chemical act of the imide cycle closure.