

УДК 541.64:542.954:547.244

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ СМЕСЕЙ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ
ДИМЕРОВ ТЕТРАКАТОДИАНГИДРИДОВ
И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

© 1993 г. Б. А. Жубанов, О. В. Гринина, П. Е. Мессерле, М. Б. Леонова

Институт химических наук Академии наук Республики Казахстан
480100 Алма-Ата, ул. Красина, 106

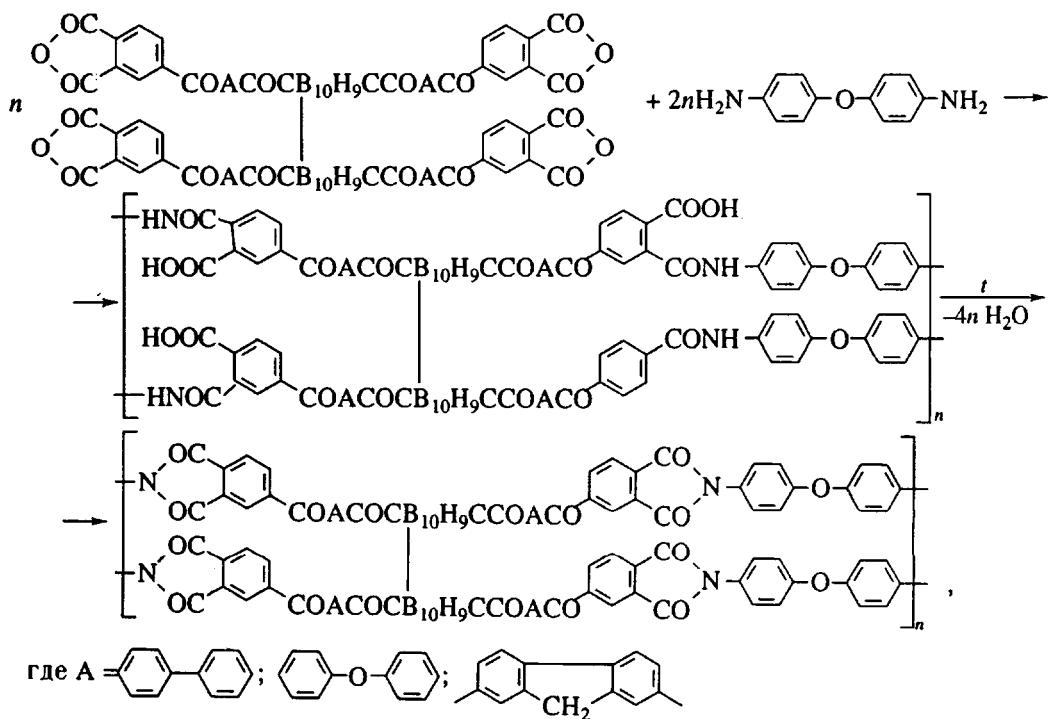
Поступила в редакцию 29.08.92 г.

Исследована кинетика термической поликлодегидратации пресс-образцов, приготовленных из равномолярных смесей карборансодержащих димеров тетракетодиангидридов и 4,4'-диаминодифенилосида. Определены константы скорости и энергии активации процесса в интервале 473 - 496 К. Показано, что скорость термической поликлодегидратации пресс-образцов определяется преимущественно скоростью межзеренной диффузии, найдены пути, уменьшающие влияние этого фактора. Методом химического формования получены карборансодержащие полиимидные пресс-изделия, обладающие высокой прочностью, твердостью, повышенной термостойкостью и большим коксовым остатком в условиях термоокисления.

Работами последних лет [1 - 7] показана возможность протекания гетерогенной термической поликонденсации смесей порошков диангидридов с ди- или тетрааминами в условиях термопрессования, а также получения из них пресс-материалов, однако этот процесс изучен недостаточно полно. Так, отсутствуют сведения по получению пресс-изделий из мономеров без применения высокотемпературных процессов для подпрессовки образцов во время термообработки.

Для получения полиимидных карборансодержа-

ящих монолитных пресс-изделий с высокими физико-механическими свойствами наибольший интерес представляют синтезированные нами нерастворимые и неплавкие карборансодержащие димеры тетракетодиангидридов, образованные за счет В-В-связи между *мета*-карборановыми фрагментами. Димеры имеют большую молекулярную массу, и их структура включает уже заранее сформированные узлы сшивки. Образование полиимидов из смесей порошков мономеров при нагревании может быть представлено схемой



Для исследования были взяты сшитые по бору карбонатсодержащие димеры тетракетодиангидридов: В–В димер диангидрида 1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоило)дифенило]бензоило}карборана – (ДТКДА-ДФ), В–В димер диангидрида 1,7-бис{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоило)фенокси]бензоило}карборана – (ДТКДА-ДФО), В–В димер диангидрида 1,7-бис-{2-[3,4-дикарбоксибензоило]флуоренил}-7-(карбонило)карборана – (ДТКДА-Ф).

Исследовали образцы как в виде смеси порошков тонкого помола (рис. 1), так и в виде таблеток. Видно, что частицы диаметром от 4 до 30 мкм в смеси 1 составляют 88.6%, а в смеси 2 - 81%. Несмотря на то, что мелкие частицы (до 10 мкм) по массе составляют 30 - 40% в обеих смесях, по числу частиц на них приходится 95 - 97%.

Для количественного определения завершенности процесса полициклогидратации исследуемых смесей в установленном температурном интервале использовали пружинные весы Мак-Бена [8].

Процесс полициклогидратации изучали при атмосферном давлении в изотермических условиях, в токе гелия, который пропускали с постоянной скоростью с целью отвода выделяющихся паров воды от поверхности реагирования.

При использовании диаминодифенилоксида (ДАДФО) реакция имидизации проходит в основном в области 453 - 483 К [2, 3, 9]. В связи с этим в температурном интервале 453 - 503 К по выделению паров воды из навески можно проследить за скоростью полициклогидратации образующейся поликетоамидокислоты, поскольку скорость суммарного поликонденсационного процесса будет определяться скоростью полициклогидратации.

Процесс полициклогидратации в твердой фазе состоит из целого ряда стадий: подвод тепла, разрушение решетки исходных веществ, собственно химический процесс, образование и рост зерен новой конденсированной фазы, диффузия выделяющихся паров воды из внутренних слоев образца к поверхности, десорбция паров воды с поверхности, отвод паров воды от поверхности исследуемого образца в объем. В зависимости от условий проведения реакции и ее особенностей наиболее медленной может быть любая из перечисленных стадий, которая и определяет скорость суммарного процесса.

В исследуемой системе подвод тепла не является лимитирующим, так как для исследования брали довольно маленькие навески (50 мг). Навеска находилась в изотермической зоне, обеспеченной достаточным подводом тепла от электронагревателя. Через систему также пропускали гелий, предварительно термостатированный до температуры опыта, который обладает хорошей теплопроводностью.

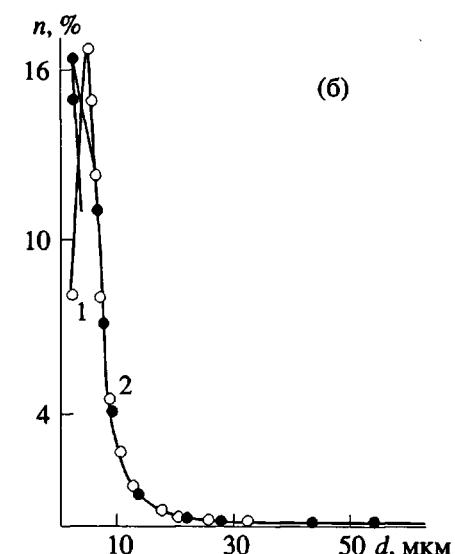
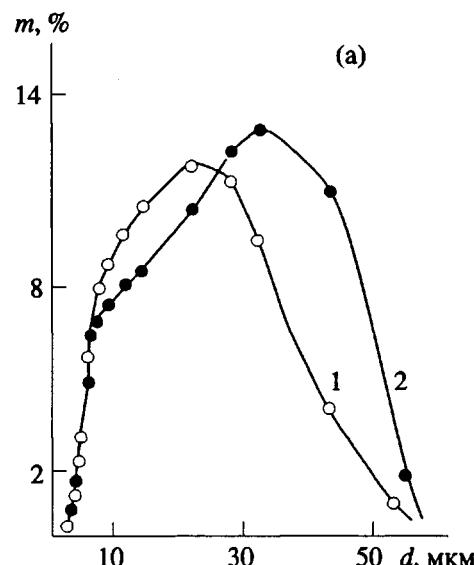


Рис. 1. Кривые распределения частиц по массе (а) и по числу частиц (б). 1 – ДТКДА-ДФО, 2 – смесь ДТКДА-ДФО и ДАДФО при молярном соотношении 1 : 1.

Чтобы скорость суммарного процесса не лимитировалась внешней диффузией, экспериментально была определена необходимая скорость потока газа. При изменении скорости потока гелия в интервале 6 - 12 л/ч, степень превращения меняется в пределах $\pm 10\%$, поэтому эксперименты проводили при скорости 8 л/ч.

Для систем ДАДФО-ДТКДА-Ф (а) и ДАДФО-ДТКДА-ДФО (б) (рис. 2) при 503 К за 20 - 30 мин наблюдается практически полное выделение воды при имидизации. Полученные результаты

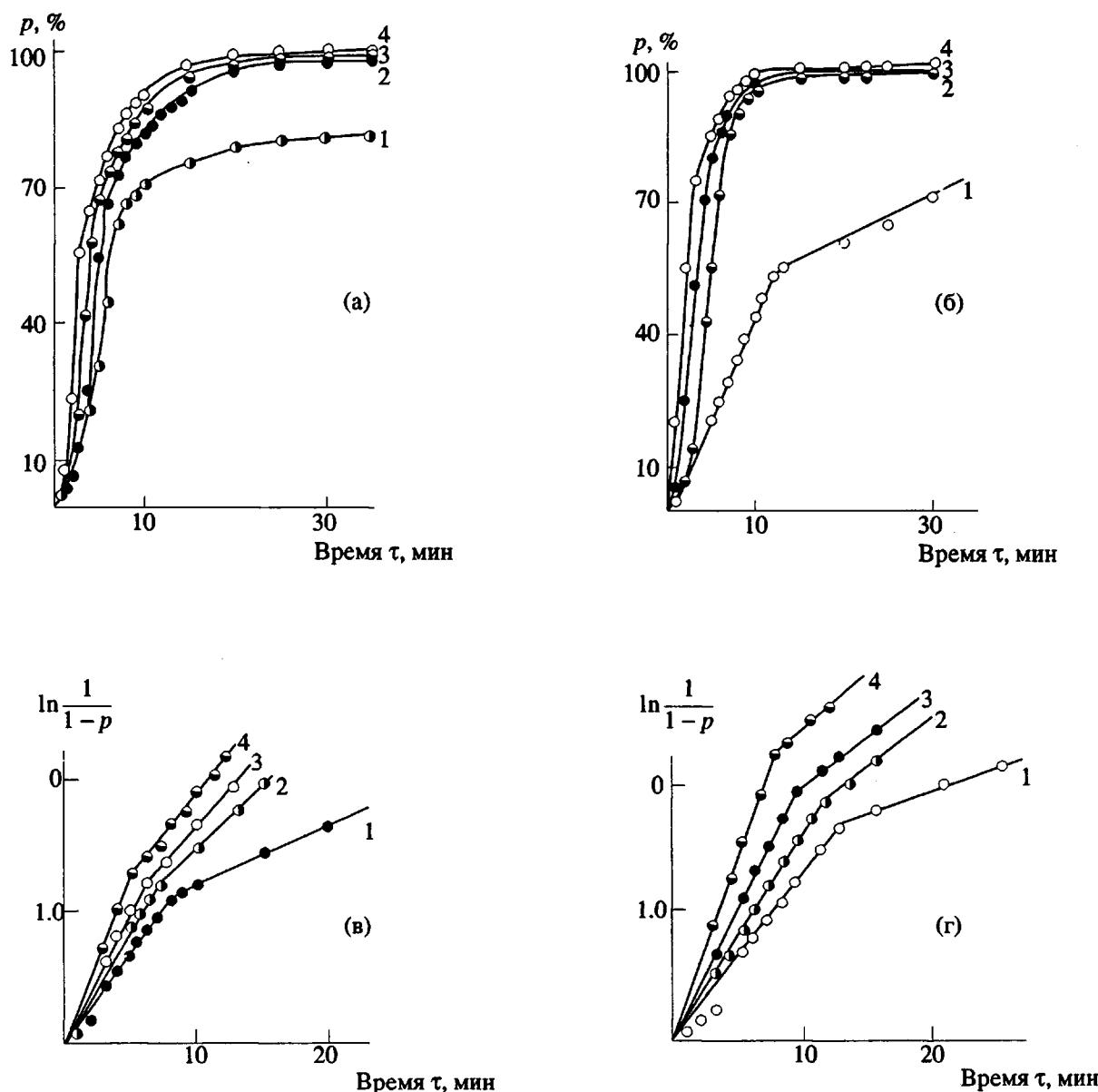


Рис. 2. Кинетические кривые (а, б) и их линейные анаморфозы (в, г) для процессов эквимолярной смеси ДАДФО с диангидридами. а, в: $T = 471$ (1), 482 (2), 492 (3) и 503 К (4); б, г: $T = 450$ (1), 468 (2), 487 (3) и 506 К (4).

обрабатывали по уравнению реакции первого порядка.

Кинетические кривые в координатах $\ln \frac{1}{1-p}$ – время представляют прямые, проходящие через начало координат (рис. 2в, 2г). Константу скорости определяли по тангенсу угла наклона. Зависимость константы скорости от температуры для гетерогенных процессов выражается уравнением $k = A e^{-E_{акк} / RT}$ [10].

Значение кажущейся энергии активации $E_{акк}$ определяли по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$.

Из табл. 1 видно, что для таблетки из смеси ДТКДА-Ф и ДАДФО $E_{акк} = 54.43$ кДж/моль, а значения температурного коэффициента константы скорости составляют 1.4, что указывает на протекание процесса в промежуточной области между кинетической и диффузионной. Для таблетки из смеси ДТКДА-ДФ и ДАДФО $E_{акк} = 81.2$ кДж/моль; значение температурного ко-

эффективента равно двум. В этом случае полициклоидегидратация лимитируется скоростью химической реакции циклодегидратации. Для таблетки из смеси ДТКДА-ДФО с ДАДФО $E_{\text{как}} = -29.8 \text{ кДж/моль}$, а значение температурного коэффициента 1 - 1.2, что позволяет считать процесс диффузионно контролируемым.

С целью выяснения вида диффузии, определяющей процесс циклодегидратации [11, 12], была исследована исходная порошкообразная смесь ДТКДА-ДФО с ДАДФО, спрессованная из этой смеси таблетка, и таблетка, предварительно измельченная.

Из полученных результатов (табл. 2) следует, что внутризеренная диффузия не является лимитирующей, так как $E_{\text{как}}$ уменьшается с увеличением плотности упаковки частиц (порошок \rightarrow таблетка), в противном случае $E_{\text{как}}$ не менялась бы по величине. Этот факт свидетельствует о том, что формирующаяся на молекулярном уровне пространственная "сетка" лестничного полииамида является легко проницаемой и диффузия паров воды, выделяющейся в элементарных актах имидизации в межмолекулярный объем, происходит без затруднений, а скорость процесса поликиклоидегидратации определяет межзеренная диффузия.

Полиимидные карборансодержащие монолитные пресс-изделия получали прессованием порошкообразной смеси димера тетракетодиангидрида и диаминодифенилоксида при молярном соотношении ангидридных и аминогрупп 1 : (1 - 1.3), комнатной температуре и давлении 160 МПа. Термоотверждение полученных образцов проводили на воздухе в форме с фиксированными пuhanсонами при 473 - 503 К в течение 5 - 6 ч.

Наличие готового узла сшивки в ангидридной компоненте, неплавкость большей части формируемой смеси обеспечивали более легкое проникновение паров дифенилоксида к ангидридным центрам при температуре прессования.

Пресс-изделия имели гладкую поверхность, стабильные размеры, не имели микротрещин. Это явилось прямым следствием малых количеств выделяющейся имидизационной воды (2.91 - 3.34%) и практическим подтверждением образования пространственной сетки лестничных полиимидов, через которую легко диффундируют пары воды.

При получении пресс-изделий из смеси ДАДФО с карборансодержащим диангидридом (табл. 3) в результате имидизации выделяется 6% [13], а в случае пиромеллитового диангидрида 8.6% воды [14] соответственно. Для получения монолитных полиимидных образцов методом химического формования в таких случаях необходимо использовать высокотемпературные прессы для подпрессовки во время формования [4].

Таблица 1. Кинетические параметры термической поликиклоидегидратации спрессованных таблеток на основе эквимолярных смесей ДАДФО и ДТКДА

Диангидрид	Температура циклизации, К				Энергия активации, кДж/моль
	константа скорости $k \times 10^{-3}, \text{с}^{-1}$				
ДТКДА-ДФ	472	482	490	503	81.21
	1.96	3.33	4.04	6.97	
ДТКДА-Ф	471	482	492	503	54.43
	2.34	3.24	4.23	4.81	
ДТКДА-ДФО	450	468	487	506	29.76
	2.30	3.40	4.49	5.22	

По данным термогравиметрических исследований (табл. 3), температура начала разложения исследуемых образцов составляет 678 - 773 К; 5% массы образцы теряют в интервале 753 - 813 К, 10% - при 803 - 883 К. Эти показатели выше, чем для полипиромеллитимидодифенилоксида.

Характерной особенностью исследуемых полиимидных карборансодержащих пресс-изделий является образование большого количества углеродистого остатка (50 - 55%) при 1223 К.

Полученные образцы характеризуются высокой твердостью и высокими прочностными показателями, которые сравнимы с соответствующими характеристиками полипиромеллитимидодифенилоксида (табл. 3).

В ИК-спектрах пресс-образцов присутствуют полосы поглощения 1380, 1730 - 1780 см^{-1} (карбо-

Таблица 2. Кинетические параметры термической поликиклоидегидратации порошков и спрессованных таблеток на основе эквимолярных смесей ДАДФО и ДТКДА-ДФО

Состояние смеси	Температура циклизации, К	Константа скорости $k \times 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
Исходный порошок	473	3.33	73.64
	478	3.96	
	482	4.72	
	490	6.19	
Измельченная таблетка	468	3.38	43.30
	474	3.81	
	483	4.58	
	490	5.09	
Таблетка	450	2.30	29.76
	468	3.40	
	487	4.49	
	496	5.22	

Таблица 3. Свойства полиимидных карборансодержащих пресс-изделий

Диангидрид	Молярное соотношение диангидрида : ДАДФО	Температура потери массы, К (на воздухе, 10 град/мин)			Углеродистый остаток (при 1223 К), % общий углерод, %	Плотность, т/м ³	σ сжатия, МПа	Удельная прочность, МПа/т/м ³	$HV^* \times 10^6$, кг/м ²	Условия прессования и отверждения	
		T_0	T_5	T_{10}						прессование, К/МПа	отвержение, К/ч
ТКДА-ДФО	1 : 1.274	703	713	833	55 24.5	1.17	139.2	119.3	46	293/160	503/7.5
ТКДА-ДФ	1 : 1.004	773	793	833	46.5 13.5	1.12	126.5	113.0	76	293/160	503/5
ТКДА-Ф	1 : 1.013	693	813	883	48.0 14.5	1.12	130.0	111.5	48	293/160	493/7
Диангидрид***		723			60** 2					Прессование при 573 К [13]	
Пиромеллитовый диангидрид	1 : 1	663	743	790	Нет	1.43	200.0	140	28 - 32	Порошок отпрессован при 473 - 523 К и давлении 35 - 42 МПа [15]	

* Твердость по Бриннелю.

** При 1253 К.

*** Диангидрид формулы

нил имидного цикла), 1500 - 1590 см⁻¹ (ароматические фрагменты), 1660 см⁻¹ (кетонные и кетоиминные группы), 2620 см⁻¹ (связь В-Н в карборановом ядре), что подтверждает образование полиимидных структур и сохранение карборанового ядра в условиях прессования и термоотверждения образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сшитый В-В-содержащий димер диангидрида 1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоил)фенило]бензоило}карборана получали в две стадии по реакции Фриделя-Крафтса. На первой стадии проводили ацилирование 2 молей дифенила 1 молем *m*-карборандикарбоновой кислоты в присутствии безводного AlCl₃ в растворе *o*-дихлорбензола при ступенчатом подъеме температуры до 403 К в течение 12 ч. На второй стадии к охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси добавили 2 моля хлорангидрида тримеллитового ангидрида и 2 моля безводного AlCl₃ и продолжали ступенчатое нагревание до 403 К еще в течение 12 ч. Выделяющийся в процессе синтеза HCl поглощали дистиллированной водой, степень завершенности процесса определяли титрованием

проб, отобранных из поглотительной склянки, 0.1 N раствором KOH. По мере протекания процесса реакционная смесь загустевала. По завершении реакции образовавшийся комплекс разрушали 18%-ным водным раствором HCl, отделяли *o*-дихлорбензольный слой. Оставшийся растворитель удаляли из продукта перегонкой с водяным паром. Осадок отфильтровывали, промывали водным раствором HCl, потом дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали.

Полученный продукт экстрагировали при кипячении ледяной уксусной кислотой, отфильтровывали, промывали водой; сухой порошок прогревали в вакууме (1.33 Па) при 473 К в течение 5 ч. Выход целевого продукта 85%.

Борсодержащие димеры ДТКДА-ДФО и ДТКДА-Ф получали по аналогичной методике ацилированием соответственно дифенилоксида и флуорена. Ацилирование 4-хлорформилфталевым ангидридом на второй стадии сопровождается конденсацией с образованием В-В-димеров. Выход ДТКДА-ДФО и ДТКДА-Ф равны 47.7 и 77% соответственно.

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии и

элементного анализа. В ИК-спектрах полученных продуктов присутствуют полосы поглощения 1510 - 1580 cm^{-1} , характерные для замещенных ароматических колец; 1670 cm^{-1} (связь CO кетогруппы); 1780 - 1855 cm^{-1} (связь CO ангидридного цикла); 2620 cm^{-1} (связь B-H карборанового ядра).

Сшитые борсодержащие дикетодиангидриды имели следующий элементный состав (найдено/вычислено, %):

ДТКДА-ДФО: С 62.55/62.44; Н 4.06/3.62; В 12.51/12.22;

ДТКДА-ДФ: С 64.09/64.79; Н 4.04/4.10; В 12.55/12.68;

ДТКДА-Ф: С 65.00/65.73; Н 4.10/3.65; В 13.29/12.33.

Размер частиц образцов определяли на счетчике ТА-П (Франция). Статистику набирали при 1×10^5 частиц.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КВр.

Термоустойчивость полимеров определяли на дериватографе Q-1000 (Венгрия).

Испытание пресс-изделий на сжатие проводили на разрывной машине ZD-10/90 (ГОСТ 465 - 78); на твердость (НВ) – на твердомере ХП-250 (ГОСТ 4670 - 77).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Striekrodt J., Stoerl H., Konig U. Pat. 36244050 USA.
2. Николаев А.Ф., Свидзинская Г.Б., Виноградов М.В., Терушкин В.С. Черкассы, 1987. 13 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 07.05.87, № 595-ХПЕ7.
3. Николаев А.Ф., Свидзинская Г.Б. Черкассы, 1988. 20 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 06.12.88. № 1169-ХП88.
4. Закощиков С.А. А.с. 318597 СССР // Б.И. 1971. № 32. С. 62.
5. Morgan P.E.D., Scott H. // J. Polym. Sci. B. 1969. N. 7. P. 437.
6. Коршак В.В., Берестнева Г.Л., Слонимский Г.Д., Дубовик И.И., Аксенова Т.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 414.
7. Коршак В.В., Берестнева Г.Л., Аксенова Т.С., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Бабич С.А., Слонимский Г.Л., Дубовик И.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1609.
8. Мадорский С.Л. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
9. Терушкин Б.С., Свидзинская Г.Б., Корчмарик О.С., Широкова Л.Г. // Химико-технологические свойства и применение пластмасс. Сб. науч. тр. Л., 1986.
10. Бутников П.П., Гинстлинг Р. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971. С. 488.
11. Курс физической химии / Под ред. Герасимова Я.И. М.: Госхимиздат, 1966. Т. 2. С. 656.
12. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. С. 607.
13. Коршак В.В., Виноградова С.В., Бурцева Т.А., Валецкий П.М., Станко В.Н., Клебанов М.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 959.
14. Полиимида – класс термостойких полимеров / Под ред. Бессонова М.И. Л.: Наука, 1983. С. 307.
15. Канцельсон М.Ю., Балаев Г.А. // Пластические массы. Химия: Справочник. Л., 1978. С. 367.

Study of the Process of Thermal Polycyclodehydration of Mixtures of Carborane-Containing Dimers of Tetraketodianhydrides with 4,4'-Diaminodiphenyl Ether

B. A. Zhubanov, O. V. Grinina, P. E. Messerle, and M. B. Leonova

Institute of Chemical Sciences, Kazakhstan Academy of Sciences, Ul. Krasina 106, Alma-Ata, 480100 Kazakhstan

Abstract – The kinetics of thermal polycyclodehydration of molded samples, prepared from equimolar mixtures of carborane-containing dimers of tetraketodianhydrides and 4,4'-diaminodiphenyloxide, was studied. The rate constants and activation energies of the process were determined in the temperature range 473 - 496 K. It was shown that the rate of thermal polycyclodehydration of molded samples is determined mainly by the rate of intergrain diffusion. A means of reducing the role of this factor was found. Molded products of carborane-containing polyimide were prepared by chemical molding. The products are characterized by high strength, hardness, and thermostability, and give large coke residues under conditions of thermooxidation.