

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Г. Л. БЕРЕСТНЕВА, И. П. БРАГИНА

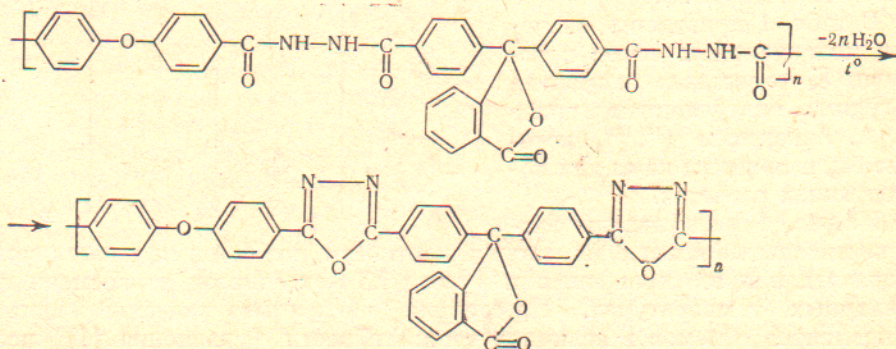
**ОБ УВЕЛИЧЕНИИ ЖЕСТКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ
В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ**

Многие исследования (1-5), посвященные изучению реакции твердофазной полициклизации (полициклодегидратации), независимо от выбора циклируемого полимера (полиамидокислоты, поли-*o*-оксиамиды, полигидразиды) указывают на некоторую особенность кинетики этих превращений. Несмотря на то что все реакции мономолекулярны и их рассматривают как реакции первого порядка, константа скорости, рассчитанная из кинетического уравнения первого порядка, монотонно уменьшается с увеличением степени превращения (3, 4). Одной из причин этого можно считать снижение реакционной способности макромолекул вследствие уменьшения подвижности при увеличении содержания циклов в полимере (3, 4). Оценить количественно такое увеличение жесткости полимерных цепей в ходе полициклизации экспериментально очень трудно.

Применение методов, связанных с исследованием изменения формы полимерного клубка и расстояний между концами цепи в растворах (6), для рассматриваемых полимеров в большинстве случаев практически невозможно вследствие либо полной нерастворимости их в органических растворителях, либо ограниченной растворимости в очень полярных растворителях. Всевозможные методы оценки изменения подвижности полимерных цепей в процессе циклизации (термомеханика, изменение полуширины второго вириального коэффициента из спектров я.м.р. и т. д.), связанные с наложением температурного поля, неприменимы в рассматриваемом случае, так как температуры перехода полимеров настолько высоки, что в условиях опыта неизбежно протекание реакций полициклизации, приводящее всегда к получению завышенных результатов. Поэтому нами предпринята попытка косвенно оценить изменение подвижности цепей в процессе полициклизации, используя для расчетов температуры стеклования эмпирическое соотношение А. А. Аскадского (7).

$$\lg T_c = \frac{d}{M} \sum_1^i K_i - A. \quad (1)$$

Объектом исследования служил полигидразид, полученный (8) конденсацией дигидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты с дихлорангидридом 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты, взятых в эквимолярном соотношении:



Выбор объекта был обусловлен, во-первых, тем, что, как исходный полигидразид, так и возникающий поли-1,3,4-оксадиазол остаются аморфными, а во-вторых, полигидразид и рассматриваемый поли-1,3,4-оксадиазол характеризуются значительной разностью температур стеклования, что может быть косвенным критерием возрастания жесткости в процессе полициклизации.

Циклизацию пленок полигидразида проводили в изотермических условиях в вакууме (10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст.) в интервале температур 250—300°

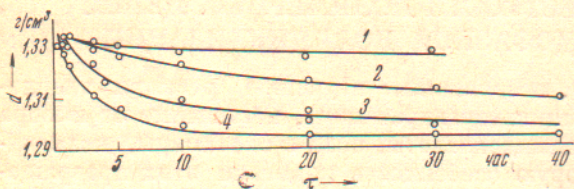


Рис. 1. Изменение плотности во времени при различных температурах реакции полициклизации. 1 — 255°, 2 — 270°, 3 — 285°, 4 — 300°

т. е. в тех же условиях, в которых ранее были получены кинетические кривые (метод и.-к. спектроскопии) (9). Плотность пленок полимеров определяли при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ в колонне градиента плотности (10) с точностью $0,0005 \text{ г/см}^3$.

Как было показано (7) для жесткоцепных аморфных полимеров типа ароматических полиамидов, полиарилатов, полиимидов, температуру стеклования T_c можно определить на основании эмпирического соотношения (1).

Для случая аморфных сополимеров формула (1) принимает вид (11):

$$\lg T_c = \frac{d}{x_1 M_1 + x_2 M_2} \left[x_1 \left(\sum_1^i K_i \right)_1 + x_2 \left(\sum_1^i K_i \right)_2 \right] - A, \quad (2)$$

где T_c — температура стеклования сополимера, d — плотность сополимера, M_1 и M_2 — молекулярные веса повторяющихся звеньев гомополимеров, $\left(\sum_1^i K_i \right)_1$ и $\left(\sum_1^i K_i \right)_2$ — вклад в теплостойкость от суммы инкрементов

объемов атомов, групп, звеньев гомополимеров, x_1 и x_2 — мольные доли компонентов, A — константа, зависящая от данного ряда, а также от того состояния, в котором взят полимер для определения его плотности; для пленок полимера $A = -0,906$ (12).

Таким образом, из приведенных уравнений следует, что для определения температуры стеклования полимера необходимо знать его плотность и строение элементарного звена.

В табл. 1 приведены значения молекулярных весов и величин K_i отдельных элементов и групп, определенные ранее А. А. Аскадским (13, 14), которые были приняты нами для последующих расчетов.

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые изменения плотности полимерных пленок полигидразида при его превращении в поли-1,3,4-оксадиазол во времени при различных температурах. Подставляя численные значения вкладов инкрементов объемов в величину теплостойкости (уравнение (1)) полу-

Таблица 1

Группировки	Мол. вес	K_i	Источник
	76	131,6	(13)
	16	8,7	(13)
	132	185,4	(13)
	43	28,85	(13)
	68	64,5	(14)

чаем, что для полигидразида $T_c = 220^\circ$, а для поли-1,3,4-оксадиазола $T_c = 325^\circ$.

Для различных степеней внутримолекулярной циклизации на каждом этапе превращения можно полагать, что имеется ряд сополимеров, содер-

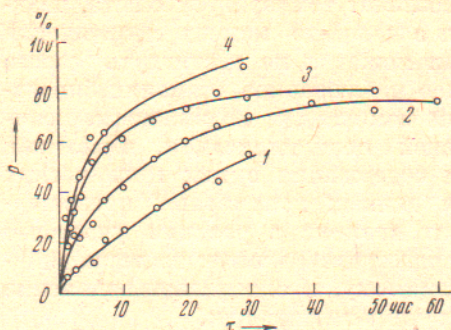


Рис. 2. Изменение степени превращения во времени при различных температурах реакции полициклизации. Обозначения те же, что на рис. 1

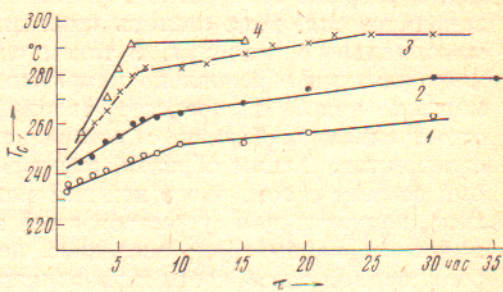


Рис. 3. Изменение температуры стеклования T_c во времени при различных температурах. Обозначения те же, что на рис. 1

жащих гидразидные и оксадиазольные фрагменты, соотношение которых можно оценить степень превращения в данный момент времени при данной температуре. Исходя из значений степени превращения, представленных зависимостью $P = F(\tau)$, (рис. 2), были рассчитаны соответствующие молярные доли полигидразида и поли-1,3,4-оксадиазола x_1 и x_2 и по формуле (2) определены температуры стеклования этих сополимеров. На рис. 3 представлены кривые изменения T_c во времени при различных температурах.

Как было отмечено выше, рассматриваемая реакция протекает таким образом, что константа скорости монотонно уменьшается при увеличении степени циклизации, т. е. происходит как бы «самоингибирование» реакции. Это особенно наглядно видно, если представить зависимость $\lg k = \varphi(P)$, как показано на рис. 4.

Такое снижение реакционной способности обусловлено уменьшением подвижности макромолекул с увеличением содержания циклов в цепи. Совместное рассмотрение рис. 2, 3, 4 показывает, что в начале реакции вклад эффекта ожесточения цепи в уменьшение константы скорости реакции сравнительно невелик, так как цепи находятся в высокоэластическом состоянии (температура реакции превышает температуру стеклования получаемых сополимеров). По мере достижения температурой стеклования температуры опыта наблюдается резкое уменьшение склонности реакционных гидразидных групп к циклизации, т. е.

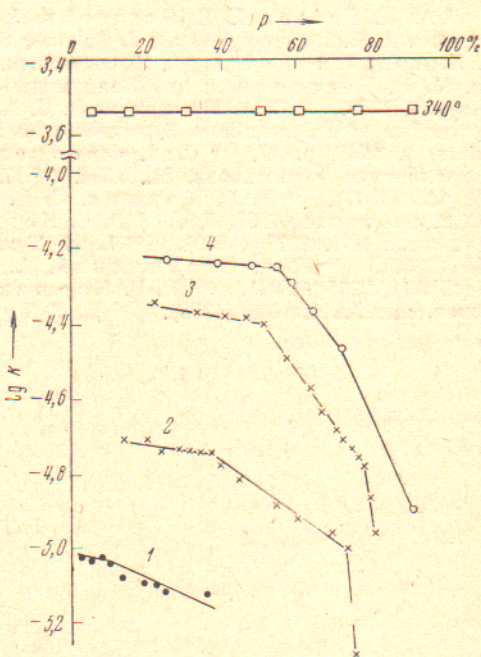


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции (k рассчитана, исходя из закономерностей реакций первого порядка) от степени превращения. Обозначения те же, что на рис. 1

замедление скорости возникновения новых сополимеров; эта зона охватывает область стеклования ($\pm 5-8^\circ$ от температуры реакции, что составляет точность расчетного определения температуры стеклования).

И, наконец, в случае, когда температура стеклования возникающих промежуточных продуктов реакции превышает температуру опыта, реакция в твердом теле резко тормозится и в какой-то момент практически заканчивается, хотя степень циклизации может и не достигнуть своего максимального значения. В таком случае наблюдаемое «самоингибирование» реакции обусловлено непрерывным изменением подвижности полимерных цепей в процессе твердофазной полициклизации, вызванной ожесточением последних с увеличением содержания в них циклических фрагментов. Таким образом, специфика данных полимерных превращений состоит в том, что в каждый момент времени в реакции участвует цепь, неидентичная существовавшей в предыдущий момент по термодинамическим параметрам; последнее, по-видимому, и определяет изменение реакционной способности гидразидных групп в циклизации.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность А. А. Аскадскому за помощь, оказанную при выполнении работы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. H. Frazer, J. H. Sarason, J. Polymer Sci., A4, 1649 (1966). ² J. A. Kreuz, A. L. Endrey et al., J. Polymer Sci., A4, 2607 (1966). ³ Ц. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников и др., Высокомолек. соед., A9, 1914 (1967). ⁴ Н. А. Адрова, М. И. Бессонов и др., Полиамиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968. ⁵ С. А. Машкевич, Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, Kinetic and Mechanism of Polyreactions, Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, Preprints, 1, 1969, p. 47. ⁶ С. Я. Френкель, В. Н. Цветков и др., Структура макромолекул в растворах, М., 1964. ⁷ А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A9, 418 (1967). ⁸ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, сер. химия, 1969, 439. ⁹ В. В. Коршак, Б. В. Локшин и др., Высокомолек. соед., A11, 2077 (1969). ¹⁰ L. H. Tung, W. C. Taylor, J. Polymer Sci., 21, 144 (1956). ¹¹ Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский и др., Высокомолек. соед., A11, 2265 (1969). ¹² В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., A10, 1065 (1968). ¹³ Д. Р. Тур, Диссертация, ИНЭОС, 1970.