

УДК 547.793

ХИМИЯ

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

О ВЛИЯНИИ ЭФФЕКТА ОЖЕСТЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИГИДРАЗИДОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ

В настоящее время термическая твердофазная полициклизация является одним из распространенных методов получения термостойких полимеров циклоцепного строения: полиимидов (¹⁻³), полибензоксазолов (³⁻⁵), поли-1,3,4-оксадиазолов (^{3, 6-8}), полиимидазопирролонов (^{3, 9, 10}) и т. д. Однако проведение реакции в твердом полимерном теле отличается рядом специфических особенностей кинетического течения полициклизации (^{1, 2, 5, 11, 12}). Так, несмотря на мономолекулярный характер реакции полициклизации, константа ее скорости, рассчитанная по уравнению реакций первого порядка, монотонно убывает по мере протекания, и процесс циклодегидратации в целом не может быть достаточно корректно описан каким-либо порядком реакции (¹³). С ростом степени превращения увеличивается энергия активации и предэкспоненциальный множитель (^{1, 5, 13}).

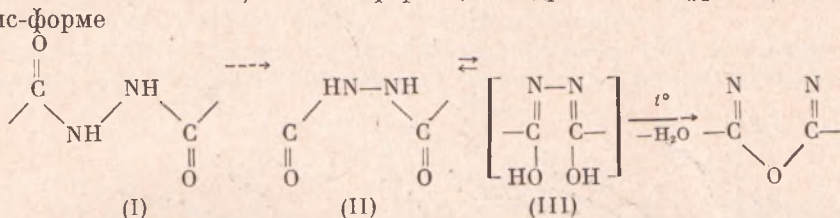
Ранее нами было высказано предположение, что уменьшение константы скорости реакций с ростом степени превращения может быть связано с ожесточением полимерных цепей в процессе реакции (^{1, 12, 13}). Представлялось интересным рассмотреть это явление более подробно. В качестве объектов исследования были выбраны растворимые в органических растворителях поли-[2,5(*n,n'*-дифениленфталид)]-гидразид II ($\eta_{\text{пр}} = 0,9$ дл/г в диметилацетамиде, плотность $d = 1,316$ г/см³, температура стеклования $T_c = 235^\circ$ (¹²)) и полигидразид I, полученный поликонденсацией дигидразида 4,4'-дифенилпексиддикарбоновой кислоты с дихлорангидридом 4,4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты ($\eta_{\text{пр}} = 1,26$ дл/г, $d = 1,333$ г/см³, $T_c = 220^\circ$).

Кинетика циклообразования оценивалась по скорости выделения воды (поскольку вследствие предварительной многоступенчатой очистки вода являлась единственным продуктом реакции) при помощи высокотемпературных весов Мак-Бена. Точность термостатирования $\pm 1^\circ\text{C}$; точность определения степени превращения $\pm 0,7-1\%$. Термогравиметрический анализ проводился на дериватографе на воздухе со скоростью нагрева 3 град/мин.

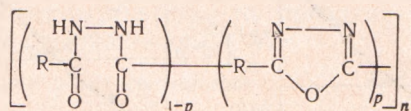
Кинетические кривые $P = f(\tau)$ (рис. 1а), где P — степень превращения, а τ — время реакции, например, для полигидразида II типичны для реакции твердофазной полициклизации: носят предельный характер, а величина «предельной» конверсии растет с ростом температуры реакции.

Полулогарифмическая анаморфоза этих кривых (рис. 1б), несмотря на мономолекулярный характер реакции, криволинейна (¹¹). При этом параметр k_p , рассчитанный как константа реакции по уравнению реакций I порядка, не является постоянным, а уменьшается с ростом степени циклизации P (рис. 2). Вместе с тем известно, что реакция циклодегидратации низкомолекулярных аналогов полигидразилов — диацилгидразинов — в растворе (¹⁶) и в расплаве (¹⁷) протекает количественно по I порядку. Акт циклизации гидразидного фрагмента связывается с амидо-имидольной таутомерией (^{7, 18}) и предполагается, что енольная форма гидразидного фрагмента III близка по структуре к переходному состоянию реак-

дии. Естественно, что реализация енольной структуры в твердом полимерном теле облегчена, если конформация гидразидного фрагмента близка к цис-форме



Это подтверждается экспериментально на примере ориентированных и изотропных волокон. Поскольку в условиях реакции термической полициклизации у неориентированных гидразидных волокон и блоков конфигурация гидразидных фрагментов близка к цисоидной форме II, в то время как в ориентированном состоянии преобладающей является транс-форма I, скорость циклизации неориентированных образцов на порядок больше, чем ориентированных волокон ⁽¹⁹⁾. Однако, как показывает анализ пространственных моделей ⁽²⁰⁾ и конформационные расчеты цепей, аналогичных полигидразидным ⁽²¹⁾, в твердом состоянии наиболее выгодной, с точки зрения внутримолекулярных взаимодействий, является транс-форма гидразидного фрагмента. Поэтому реализации переходного состояния реакции должен предшествовать акт поворотной изомерии, а это, вследствие кооперативного характера взаимодействий в твердых полимерных телах, может иметь место лишь выше температуры стеклования. И, действительно, осуществление циклизации исходных полигидразидов начинается всегда лишь при температуре, превышающей температуру их стеклования, а циклизация диацилгидразинов различного химического строения протекает лишь выше их температуры плавления ^(17, 22). Поскольку процесс твердофазной полициклизации полигидразидов является случаем неравновесной поликонденсации ⁽²³⁾, то можно представить его как осуществление превращений в каждый момент реакции в разноразном полимере ⁽²⁴⁾, строение которого может быть представлено:



В таком случае причиной ограниченной конверсии может быть ожесточение полимерных цепей в результате превращения линейных — гидразидных фрагментов в циклические 1,3,4-оксадиазольные и увеличением содержания последних в процессе превращения, что подтверждается возрастанием величины модуля упругости (рис. 3) и ростом температуры стеклования ⁽¹²⁾ (рис. 2) у таких разноразных полимеров. Поэтому с ростом степени превращения конфигурация гидразидного фрагмента, необходимая для образования переходного состояния реакции, достигается со все более нарастающими трудностями, что отражается в увеличении эффективности энергии активации (рис. 3). На рис. 4 представлены термогравиметрические кривые исходных полигидразидов, соответствующих поли-1,3,4-оксадиазолов и полимеров разноразного строения с различными степенями циклизации. Все образцы были предварительно высушены в высоком вакууме до постоянного веса; испытания проводились при низкой скорости нагрева — 3 град/мин, позволившей выявить температуру начала процесса термической циклодегидратации в каждом случае. Термогравиметрический анализ показал, что наблюдаемая потеря веса при 220—240° связана с термической циклодегидратацией исходных полигидразидов. Особый интерес представляет сдвиг по температуре момента начала потери веса: чем выше степень циклизации исследуемых образцов, тем выше температура начала выделения реакционной воды. При этом наблюдается

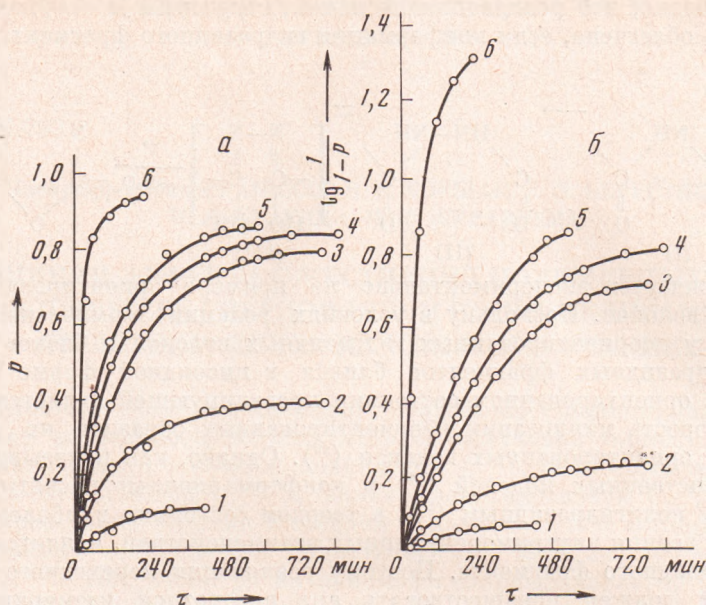


Рис. 1. Кинетические кривые полициклизации полигидразина II (а) и их полулогарифмическая анаморфоза (б); 1—240°; 2—270°, 3—300°, 4—310°, 5—320°, 6—340° С

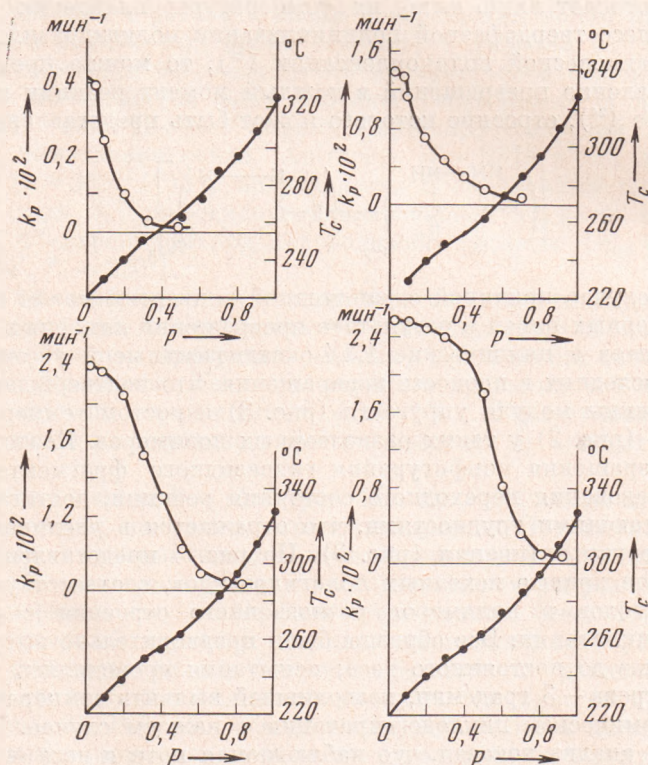


Рис. 2. Зависимость изменения величины константы скорости реакции k_p и температуры стеклования T_g для полигидразина I при различных температурах реакции

хорошее совпадение между температурой начала потери веса и температурой стеклования ($T_{ср}^0$) исследуемого образца, т. е. процесс циклодегидратации протекает лишь в расстеклованном полимере.

Следовательно, причиной предельного характера степени превращения в данных условиях является «застекловывание» полимеров разноразовного

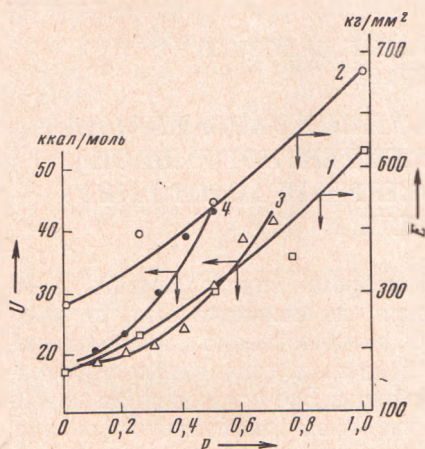


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость изменения эффективной энергии активации (1 и 4) и модуля упругости E_p (1 и 2) от степени циклизации P для полигидразидов I и II

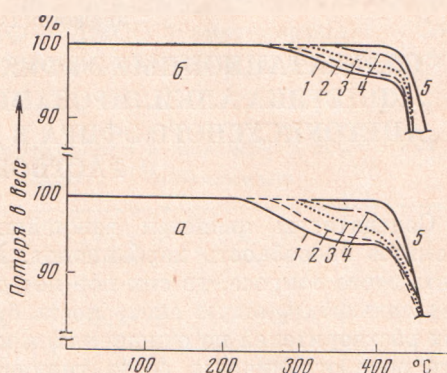


Рис. 4

Рис. 4. Термогравиметрические кривые полимеров I (а) и II (б) в зависимости от степени циклизации: 1—0,00; 2—0,25; 3—0,50; 4—0,75; 5—1,00

строения в процессе реакции. Сопоставление экспериментальных данных $K_p = f(P)$ и $T_c = f(P)$ (рис. 2) показывает, что прекращение реакции наступает тогда, когда температура стеклования полимера со степенью циклизации P становится соизмеримой с температурой проведения реакции.

Итак, в процессе изотермической полициклизации происходит повышение жесткости полимерных цепей, что приводит к замедлению реакции вплоть до полного ее прекращения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Адурова, М. И. Бессонов и др., Полиимпды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
- ² J. A. Kreuz, A. L. Endrey et al., J. Polym. Sci., A4, 2607 (1966).
- ³ А. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, М., 1971.
- ⁴ E. Kubota, R. Nakanishi, J. Polym. Sci., B2, 655 (1964).
- ⁵ И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников и др., Высокомолек. соед., A9, 1914 (1967).
- ⁶ C. J. Abshire, C. S. Marvel, Makromol. Chem., 44, 388 (1961).
- ⁷ A. H. Frazer, F. E. Wallenberger, J. Polym. Sci., A2, 1147 (1964).
- ⁸ V. V. Korshak, E. S. Krongans, A. L. Rusanov, J. Polym. Sci., Part C, № 16, 2635 (1967).
- ⁹ F. Davans, C. S. Marvel, J. Polym. Sci., A3, 3549 (1965).
- ¹⁰ Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422 (1968).
- ¹¹ В. В. Коршак, Б. В. Локшин и др., Высокомолек. соед., A11, 2077 (1969).
- ¹² И. П. Брагина, В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, ДАН, 197, 597 (1971).
- ¹³ В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, № 5, 1036 (1972).
- ¹⁴ А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш и др., Высокомолек. соед., A13, 425 (1971).
- ¹⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 439.
- ¹⁶ А. Н. Греков, Д. К. Яровой, В. В. Медведев, Журн. орг. хим., 5, 1216 (1969).
- ¹⁷ В. А. Янчевский, А. П. Греков и др., Синтез и физикохимия полиуретанов, Киев, 1967, стр. 107.
- ¹⁸ R. Stolle, J. Prakt. Chem., (2), 68, 30 (1903).
- ¹⁹ A. H. Frazer, J. U. Sarasohn, J. Polym. Sci., A1, 1649 (1966).
- ²⁰ V. Eomüe, C. H. Koo, J. Nita, Acta crystallogr., 11, 774 (1958).
- ²¹ С. Мидзу-сима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, 1957.
- ²² И. П. Брагина, Кандидатская диссертация, М., 1972.
- ²³ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A13, 367 (1971).
- ²⁴ В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298 (1973).