

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1969

УДК 541.64:678.675

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАНГИДРИДОВ
С ДИАМИНАМИ В ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИС. А. Закошников, И. Н. Игнатьева, Н. В. Николаева,
К. П. Померанцева

Синтез высокомолекулярных полиамидокислот осуществляется обычно в растворе в полярном растворителе типа диметилформамида или диметилсульфоксида, причем труднорастворимые и легкогидролизуемые диангидриды, как правило, прибавляют к раствору диамина. В этих условиях реакция протекает в диффузационной области между твердыми частицами диангидрида и растворенным диамином, т. е. при постепенном их переходе в раствор в ходе превращения диангидрида в полиамидокислоту. Если процесс проводится в обезвоженном растворителе, то получение полиамидокислот с высоким значением молекулярного веса не зависит от последовательности загрузки реагентов—вводится ли диангидрид в раствор диамина или наоборот. При проведении реакции во влажном растворителе целесообразно присыпать диангидрид к раствору диамина, чтобы избежать преждевременного его гидролиза.

Влияние последовательности загрузки мономеров на
удельную вязкость полиамидокислот

Влажность диметилформамида, %	Мономеры	Последовательность загрузки	
		диангидрид присыпали к раствору диамина в диметил- формамиде, % уд	диамин присыпали к раствору диангидрида в диметил- формамиде, % уд
0,04	ПМА + ДФМ	0,85	0,70
0,55		0,90	0,54
0,10	ПМА + ДФЭ	0,50	0,80
0,55		0,81	0,30
0,10	ПМА + МФД	0,55	0,25
0,55		0,30	0,34
0,16	БЭФ + ДФЭ	0,77	0,40
0,55		0,62	0,23
0,10	ДФО + ДФЭ	0,60	0,80
0,55		0,86	0,98
0,10	ДФО + ДФМ	0,55	1,04
0,55		1,25	1,35

Это было проверено и подтверждено нами на примерах нескольких реакций диангидридов с диаминами (см. таблицу). В большинстве случаев синтезов в диметилформамиде с влажностью 0,04–0,1% последовательность введения реагентов не оказывала влияния на получаемые результаты. Однако в растворителе с влажностью 0,55% наилучшие результаты были получены при добавлении сухого диангидрида к раствору диамина. При проведении синтезов во влажном растворителе одновременно отмечалось некоторое увеличение вязкости полиамидокислот. Таким образом, с технологической точки зрения рассматриваемый способ загрузки является целесообразным и оправданным на практике.

Настоящая работа поставлена с целью более всестороннего изучения последнего варианта синтеза полиамидокислот и выяснения особенностей

протекания главной реакции полиамидирования наряду с побочной реакцией гидролиза. Мы попытались подойти к изучению механизма образования полиамидокислот методически новым путем. Для этого изучали кинетику растворения в диметилформамиде диангидридов и тетракарбоновых кислот, до которых диангидриды могут гидролизоваться при синтезе в условиях различной влажности и в присутствии полiamидокислоты. Исследование кинетики растворения диангидридов при их реакции с диаминами различного строения позволило нам сделать некоторые суждения о физико-химических особенностях образования полiamидокислот и высказать

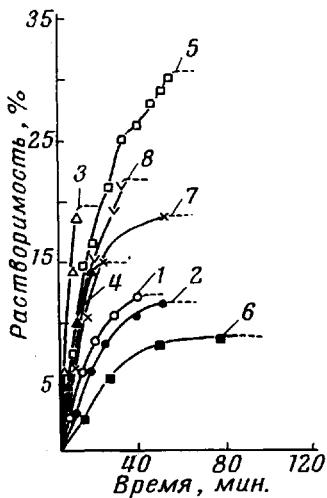


Рис. 1. Кинетика растворения диангидридов и их кислот в диметилформамиде с влажностью 0,1% при 20°:

- 1 — ПМА;
- 2 — его кислота;
- 3 — БЗФ;
- 4 — его кислота;
- 5 — ДФО;
- 6 — его кислота;
- 7 — ДФС;
- 8 — его кислота

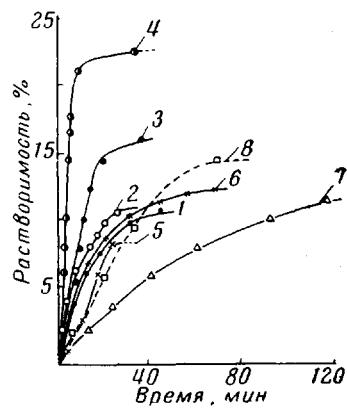


Рис. 2. Кинетика растворения ПМА и его кислоты при 20° в диметилформамиде с различной влажностью (%):

ПМА: 1 — 0,1; 2 — 2,5; 3 — 5; 4 — 10;
его кислота: 5 — 2,5; 6 — 10;
ПМА в присутствии 5% полiamидокислоты ПМА — ДФМ: 7 — 0,1;
8 — 2,5

предположения о влиянии комплексообразования, а в отдельных случаях и солеобразования, на молекулярный вес полiamидокислот, о котором мы судили по значению их удельной вязкости.

Было установлено, что диангидриды, как правило, растворяются легче, чем их кислоты (рис. 1). Это объясняется, по-видимому, помимо различия в агрегатном состоянии частиц диангидрида и кислот, более высоким сродством диангидридов к растворителям основного типа. Притяжение молекул диангидрида растворителем до момента насыщения раствора должно бы способствовать увеличению скорости их растворения тем сильнее, чем больше притяжение диангидрида к диметилформамиду. Силы такого взаимодействия приближаются в последнем случае к химическим, так как известно, что диангидриды образуют комплексные соединения почти со всеми органическими веществами. По скорости же растворения диангидриды располагаются в порядке ее убывания в ряд: 3,4,3',4'-бензофенонтетракарбоновый (БЗФ) > 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновый (ДФО) > 3,4,3',4'-дифенилсульфонтетракарбоновый (ДФС) > пиromеллитовый (ПМА), т. е. в обратном порядке их химической активности [1]. Ранее было отмечено, что растворение диангидридов тесно связано с химическим процессом комплексообразования, но не ускоряющим, вопреки высказанному предложению, а тормозящим дальнейшее растворение диангидридов и тем сильнее, чем активней изучаемый ангидрид и, очевидно, прочней и малоподвижней его комплекс, находящийся в растворе в диметилформамиде. Кажущиеся значения растворимости диангидридов и их кислот, определен-

ные графически, составляют (%):

	ПМА	ДФС	ДФО	БЗФ
Диангидрид	12	18	30	19
Кислота	10	20	8	14

Исследовалось влияние воды на скорость растворения диангидридов и соответствующих им кислот (рис. 2 и 3). Показано, что скорость растворения ПМА увеличивается с повышением влажности раствора, что не наблюдается для БЗФ. Из всех изучавшихся диангидридов ПМА и ДФС являются наиболее неустойчивыми к гидролизу и при значительном содержании воды в растворителе их растворение сопровождается гидролизом, однако объяснить увеличение растворимости ПМА его переходом в кислоту затруднительно. Процесс растворения твердых частиц диангидрида можно рассматривать как послойное растворение его поверхностных комплексных образований с диметилформамидом. Тогда при переходе диангидрида в кислоту затруднялось бы его растворение, так как кислоты, как было установлено, растворяются хуже диангидридов.

В присутствии полiamидокислоты процесс растворения диангидридов замедляется (рис. 2 и 3). Это объясняется, по-видимому, уменьшением подвижности растворителя вследствие его взаимодействия с полiamидокислотой и блокированием поверхностного слоя диангидрида молекулами полiamидокислоты.

Введение воды к исследуемым растворам полiamидокислот способствовало увеличению скорости растворения ПМА и ДФС. Возможно, что в обоих случаях вода, наряду с частичным гидролизом, облегчала диссоциацию комплексов диметилформамида с полiamидокислотой и диангидридом. Это обусловливало подвижность растворителя и лабильность поверхностного слоя частиц диангидрида.

После выяснения предварительных закономерностей растворения диангидридов и их кислот мы перешли к исследованию процесса растворения диангидридов в ходе их реакции с диаминами. Опыты проводили в диметилформамиде при суммарной концентрации диамина и диангидрида 10%. В качестве диаминов были выбраны: 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДФЭ), 4,4'-диаминодифенилсульфид (ДФСД), *m*-фенилендиамин (МФД) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДФМ). Результаты исследований приведены на рис. 4, 5.

Установлено, что в ходе реакции диангидриды растворяются в диметилформамиде со скоростями, значения которых располагаются в убывающем ряду, который уже упоминался выше (рис. 4).

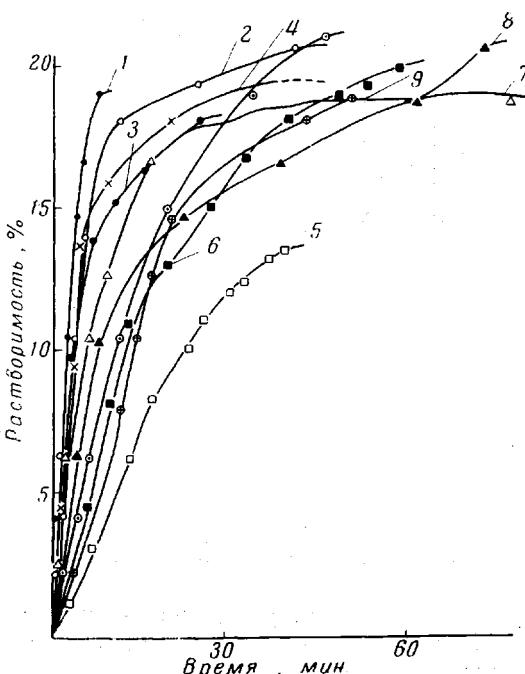


Рис. 3. Кинетика растворения БЗФ и его кислоты при 20° в диметилформамиде с различной влажностью (%). БЗФ: 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 2,5; 4 — 10; кислота: 5 — 2,5; 6 — 10. БЗФ в присутствии 5% полiamидокислоты БЗФ — ДФЭ: 7 — 0,4; 8 — 2,5. ДФС: 9 — 0,1; 10 — 2,5

Добавка воды к диметилформамиду до реакции полиамидирования в случае активных диангидридов так же ускоряет их растворение в ходе реакции, как и в вышеописанных случаях. Влияние воды на рисунке показано дугообразными стрелками.

При исследовании реакций ПМА с несколькими диаминами обнаружено, что он растворяется с различными скоростями. При этом их значения,

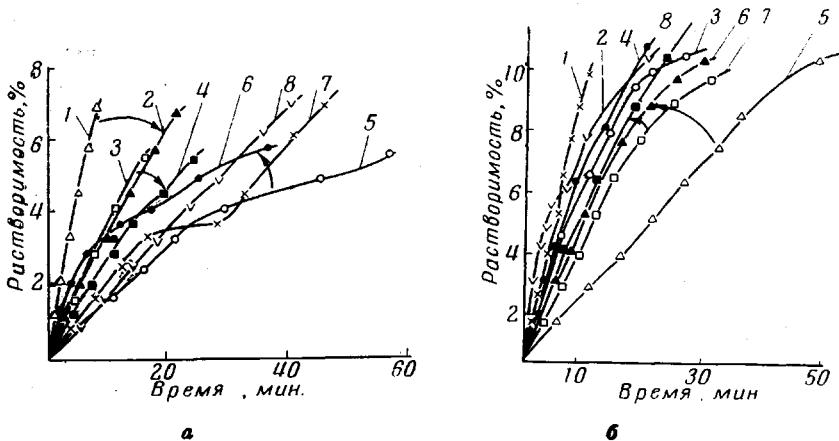


Рис. 4. Кинетика растворения диангидридов в ходе реакции с ДФЭ (а) и ДФСД (б) при 20° в диметилформамиде с влажностью 0,1 и 1% (а) и 0,1 и 10% (б) соответственно: БЗФ — 1 и 2; ДФО — 3 и 4; ПМА — 5 и 6; ДФС — 7 и 8

хотя и не очень четко, убывают с увеличением активности диамина (рис. 5). Действительно, если скорость растворения уменьшается для реакций: $\text{ПМА} + \text{МФД} \simeq \text{ПМА} + \text{ДФЭ} > \text{ПМА} + \text{ДФМ}$, то активность диаминов убывает с уменьшением их основности — $\text{ДФМ} > \text{ДФЭ} > \text{МФД}$ [2]. Установленный факт свидетельствует о том, что скорость растворения диангидридов в растворе диамина в диметилформамиде обусловлена скоростью химического процесса образования полиамидокислот, присутствие

которых в растворе тормозит растворение диангидридов. В случае слабоосновного МФД полиамидокислоты образуются, по-видимому, медленнее и постепенное нарастание их концентрации в меньшей степени влияет на скорость растворения диангидридов. Введение воды до 2% в растворитель ускоряло растворение диангидрида.

В случае диаминов высокой активности вообще не удается получить высокомолекулярных соединений при реакции их с диангидридами, что отмечалось нами и ранее [2]. Для проверки этих данных и их объяснения были проведены реакции ПМА с высокоосновными диаминами — гексаметилендиамином, декаметилендиамином и ксилилендиамином. Во всех слу-

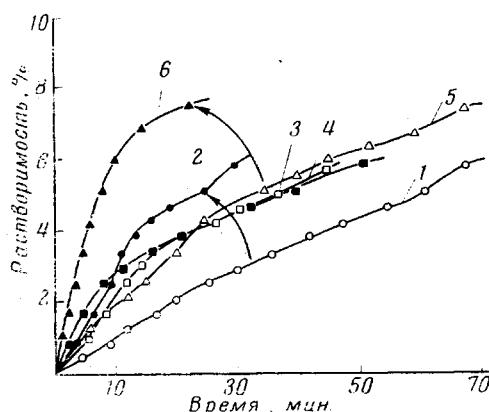
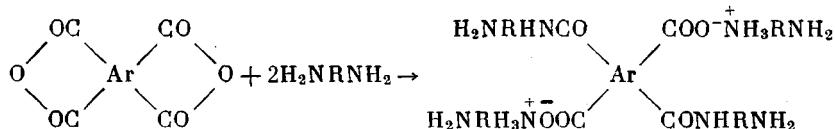


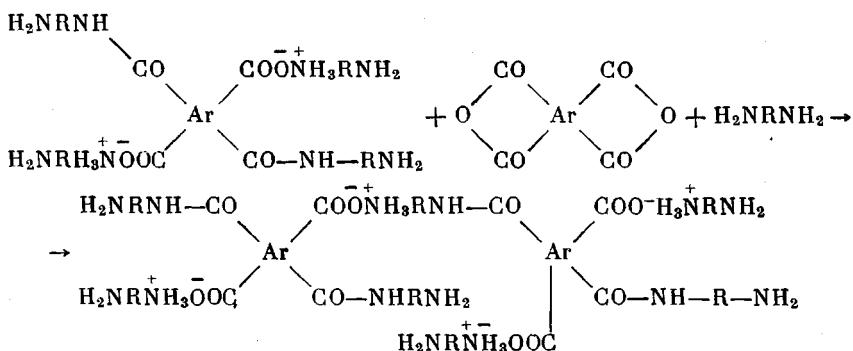
Рис. 5. Кинетика растворения ПМА в ходе реакции с диаминами в диметилформамиде с влажностью 0,1 и 2% соответственно: ДФМ — 1 и 2; ДФЭ — 3 и 4; МФД — 5 и 6

чаях удалось получить полиамидокислоты с удельной вязкостью 0,1—0,3. Это объясняется проявлением реакции солеобразования в общем механизме образования полиамидокислот между карбоксильными группами олигосеме-

ров и аминогруппами диамина, согласно схеме:



После загрузки половинного количества диангидридов к раствору диаминов возможен акт взаимодействия диангидридов с аминными группами диамина, связанного солевой связью с олигомером. В результате этих реакций образуются разветвленные сетчатые соединения с солевыми и амидными связями, труднорастворимые в диметилформамиде:



О трудности взаимодействия диангидридов с солями диаминов мы судили дополнительно, поставив опыты с ПМА и солью себациновой кислоты с гексаметилендиамином. Реакция амидирования при этом имела место, но высокомолекулярных полiamидокислот при этом не получалось. Изменение порядка загрузки реагентов не изменило результата.

На практике получение полиимидов из сильноосновных диаминов производится не через полiamидокислоты, а через соли диэфиров тетракарбоновых кислот или из их хлорангидридов.

Таким образом, получение высокомолекулярных полiamидокислот в диффузионной области представляет собой физико-химический процесс растворения диангидридов при полiamидировании, которое начинается сразу же на поверхности растворяемой частицы диангидрида и вблизи нее. Этот процесс до загрузки половинного количества реагентов протекает с очень высокой скоростью благодаря высокой концентрации аминогрупп в растворе, что создает малоблагоприятные условия для преждевременного гидролиза диангидридов. Скорость растворения диангидридов косвенно отражает их скорость взаимодействия с диаминами.

Предположенные процессы комплексообразования и солеобразования проявляются в общем процессе синтеза полiamидокислот в случае применения диангидридов и диаминов высокой активности.

Экспериментальная часть

Вещества, применявшиеся для исследования, просеивали через сито с просветом 0,25 мм и имели т. пл. (°С): ПМА 286, его кислота 272; ДФС 286, его кислота 260; ЕЗФ 226, его кислота 215; ДФО 225 и его кислота 220. Диамины имели т. пл. (°С): 4,4'-диаминодифениловый эфир 189; 4,4'-диаминодифенилметан 98; 4,4'-диаминодифенилсульфид 98 и *m*-фенилендиамин 65. Диметилформамид обозначивали азеотропной сушкой с бензолом до влажности 0,04% и затем увлажнялся до требуемого влагосодержания. Изучение кинетики растворения проводили в сосуде (50 мл) с рубашкой, соединенной с ультратермостатом. Опыты проводили при 20°. Для снятия кривой брали 10–20 навесок (0,1–0,5 г), по очереди засыпали в растворитель и отмечали время растворения каждой навески, после чего подсчитывали интегральные величины количества растворенного вещества и общее время от начала опыта.

Выводы

1. Установлено, что диангидриды растворяются легче соответствующих тетракарбоновых кислот и по скорости растворения в диметилформамиде располагаются в ряд, обратный их реакционной способности.
2. Увеличение скорости растворения наиболее активных диангидридов пиromеллитовой и дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты при увеличении влажности диметилформамида трудно объяснить их переходом в кислоты.
3. Наличие полиамидокислоты в сфере реакции затрудняет растворение диангидридов.
4. В ходе реакции диангидридов с диаминами эффект уменьшения скорости растворения диангидридов, вероятно, связан со скоростью образования полиамидокислот и лишь частично обусловлен комплексообразованием концевых групп с растворителем.
5. Невозможность получения высокомолекулярных полиамидокислот из высокоосновных диаминов связана с эффектом солеобразования, приводящего к блокаде реакционноспособных аминогрупп реагентов.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
31 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Закошников, К. П. Померанцева, Н. В. Николаева, Высокомолек. соед., Б11, 483, 1969.
2. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, 1966, № 4, 11.

ABOUT REACTION OF DIANHYDRIDES WITH DIAMINES IN THE DIFFUSION REGION

*S. A. Zakoshchikov, T. N. Ignat'eva, N. V. Nikolaeva,
K. P. Pomerantseva*

Summary

Rising of polyamidoacids has been studied on the rate of dissolving of solid dianhydrides of pyromellitic, 3,4,3',4'-diphenylsulphontetra carboxylic, 3,4,3',4'-diphenyloxidetetracarboxylic, 3,4,3',4'-benzophenontetra carboxylic acids brought in dimethylformamide solution of diamine. In pure DMF the dianhydrides are more easily soluble than the corresponding acids. The difference becomes higher for the active dianhydrides of pyromellitic and 3,4,3',4'-diphenylsulphontetra carboxylic acids at addition of water into DMF, that is due to easier dissociation of DMF-dianhydride complexes. Presence of the polyamidoacids in DMF slows down the dissolving. Dissolving in course of the reaction with m-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether and 4,4'-diaminodiphenylmethane proceeds in the most difficult way in case of the latter (the most active amine) probably due to the slowing effect of the rising polyamidoacid. With the more active diamines (hexamethylenediamine, decamethylenediamine xylenediamine) high molecular polyamidoacids cannot be obtained owing to salt formation that blocks reactive amino-groups. With the other reagents, the reaction proceeds smoothly and even results in the higher molecular weight polymers in DMF, with 0,55% of water content.