

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XV

№ 8

1973

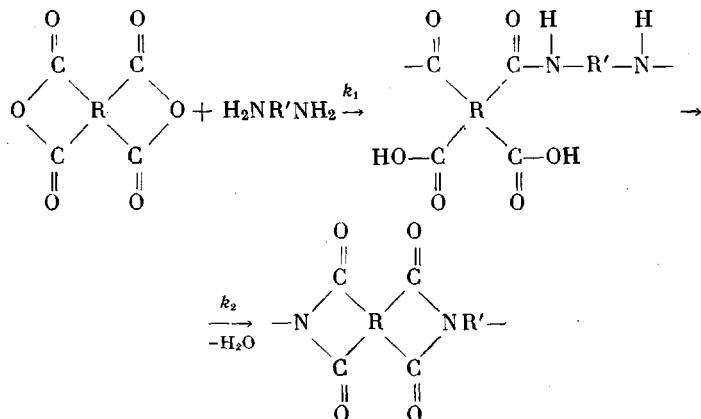
УДК 541.(64+127):542.954

**О КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЕЙ**

**З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский,
А. А. Аскадский, В. С. Папков, С. В. Виноградова,
В. Г. Дащевский, В. А. Климова, Ф. Б. Шерман,
В. В. Коршак**

Изучена кинетика образования полииimidов на основе диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и анилиинфлуорена и пиромеллитового диангидрида и анилинфталеина в нитробензоле. Для исследования кинетики полициклизации разработана методика непрерывного титрования выделяющейся при реакции воды реактивом Фишера. Схема процесса полициклизации рассмотрена в виде системы двух последовательных реакций второго и первого порядка. Проведенный теоретический анализ этой системы показал возможность расчета кинетических параметров каждой стадии процесса. В результате выявлено влияние химического строения на скорость образования полимера и скорость внутримолекулярной циклизации.

Синтез многих линейных высокомолекулярных полигетероариленов-циклоцепного строения (полииimidов, полибензоксазелов, полиоксадиазолов) в самом общем виде можно рассматривать как систему двух последовательных реакций, из которых первая является поликонденсацией, а вторая — внутримолекулярным процессом замыкания цикла с выделением побочного низкомолекулярного продукта (воды, спирта и т. д.), в идеальном случае не сопровождающимся изменением коэффициента полимеризации полимерной цепи *

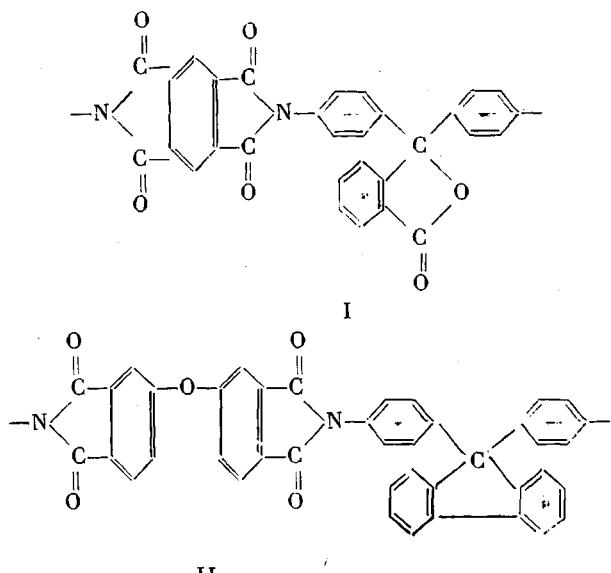


Как правило, эти реакции обрывают на первой стадии, что связано с особенностями переработки таких полимеров, а вторую стадию проводят уже в изделиях. Опубликованные до сих пор немногочисленные кинети-

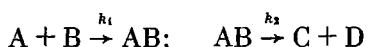
* Мы не останавливаемся здесь на механизме реакций, который в каждом отдельном случае может быть очень сложным.

ческие исследования подобных процессов также относились к отдельным этапам реакции и часто ограничивались изучением только одной стадии [1—4]. Вместе с тем, как было показано в [5, 6], синтез полимеров циклического строения там, где это возможно, целесообразно проводить в одну стадию (без выделения промежуточного продукта).

Цель настоящей работы — изучение кинетики такого процесса (поликлизации) в растворе на примере образования растворимых ароматических карбовых полиимидов следующего строения:



Описанная выше реакция получения полиимидов в принципе является двухстадийным процессом, который схематически можно изобразить в виде двух последовательных реакций второго и первого порядка



Подобная система двух последовательных реакций рассмотрена ранее рядом авторов [7—10]. Однако полученные при этом общие решения нельзя использовать для определения кинетических параметров этих реакций. Вместе с тем подробное рассмотрение подобной системы последовательных реакций представляется весьма интересным, поскольку она широко используется в практике получения ряда ароматических полимеров. Мы поставили своей задачей найти приближения, позволяющие решить задачу в численном виде.

Вначале рассмотрим общее решение для случая, когда исходные компоненты берут в реакцию в эквимольных количествах

$$[A]_0 = [B]_0 = a_0$$

Тогда принимая, что первая реакция (образование полимера) является реакцией второго порядка, а вторая реакция (циклизация) — первого порядка, имеем

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]^2 \quad (1)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[AB], \quad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости соответствующих реакций. Решение системы уравнений (1) и (2) с учетом уравнения материального баланса приводит к следующей

зависимости выхода конечного продукта от времени [7, 8]:

$$[D] = x = a_0 k_2 e^{-k_2 t} \int_0^t e^{k_2 \tau} \frac{a_0 k_1 \tau}{a_0 k_1 \tau + 1} d\tau, \quad (3)$$

где a_0 — начальная концентрация вещества А.

Уравнение (3) после ряда преобразований приобретает вид:

$$x = a_0 - a_0 e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_1} e^{-z_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{e^z}{z} dz, \quad (4)$$

где $z_1 = k_2 / k_1 a_0$; $z_2 = (k_2 / k_1 a_0) + k_2 t$. Заметим, что

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{e^z}{z} dz = E_i^*(z_2) - E_i^*(z_1), \quad (5)$$

где $E_i^*(z) = \int_{-\infty}^z \frac{e^z}{z} dz$ — интегральная показательная функция.

Из уравнения (4) видно, что константы k_1 и k_2 входят в него сложным образом и их определение крайне затруднено. Для определения численного значения констант k_1 и k_2 с помощью этого уравнения необходимо построить соответствующие nomogramмы. Этот вопрос будет рассмотрен нами несколько позже. Однако оказывается, что в ряде случаев возможны более простые способы вычисления констант при использовании приближенных решений системы уравнений (1) и (2). Рассмотрим одно из таких решений. Интеграл в правой части уравнения (4) может быть многократным интегрированием по частям представлен в виде

$$\begin{aligned} \int_{z_1}^{z_2} \frac{e^z}{z} dz &= \left(\frac{e^{z_2}}{z_2} - \frac{e^{z_1}}{z_1} \right) + \left(\frac{e^{z_2}}{z_2^2} - \frac{e^{z_1}}{z_1^2} \right) + 2! \left(\frac{e^{z_2}}{z_2^3} - \frac{e^{z_1}}{z_1^3} \right) + \dots \\ &\dots + (n-1)! \left(\frac{e^{z_2}}{z_2^n} - \frac{e^{z_1}}{z_1^n} \right) + n! \int_{z_1}^{z_2} \frac{e^z}{z^{n+1}} dz \end{aligned} \quad (6)$$

В зависимости от значений безразмерных величин z_1 и z_2 ($z_1 < z_2$) с достаточной точностью * можно ограничиться малыми значениями n , отбросив интегральный член. Так, анализ показывает, что при $z_1 \geq 100$ достаточно ограничиться первым членом в формуле (6). При $10 \leq z_1 < 100$ необходимо учитывать, по крайней мере, два первых члена этой формулы. Тогда, при условии $z_1 \geq 100$ из уравнений (6) и (4) следует

$$x = \frac{a_0 k_1 t}{a_0 k_1 t + 1}, \quad (7)$$

что полностью соответствует реакции второго порядка. При $10 \leq z < 100$ из уравнений (6) и (4) следует:

$$x = a_0 k_1 \left[\frac{t}{a_0 k_1 t + 1} - \frac{1}{k_2 (a_0 k_1 t + 1)^2} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right]. \quad (8)$$

Проведем анализ вклада каждого члена в уравнении (8). Для этого нам необходимо задаться областью значений $k_1 a_0$ и k_2 . Естественно, что нас будут интересовать те значения $k_1 a_0$, при которых выход продукта реакции достаточно велик за реальное время наблюдения, так как только в этом случае возможен точный расчет констант. В соответствии с этим выберем значения $k_1 a_0$, равные 10^{-2} и 10^{-3} мин^{-1} . Выбор значений k_2 определяют величины $k_1 a_0$, поскольку по условию $k_2 / k_1 a_0 \gg 1$. Тогда значение k_2 можно выбрать в пределах от 10^{-2} до 10 мин^{-1} . Выбрав совокупность значений $k_1 a_0$ и k_2 , рассмотрим вклад каждого члена в уравнении (8) при различных временах (табл. 1).

Из таблицы видно, что третий член в уравнении (8) играет существенную роль только на самой ранней стадии процесса. Через определенное время t его влияние вообще перестаетказываться. Это время зависит как от самой величины k_2 , так и от величины $k_2 / k_1 a_0$. Среди всех рассмотренных нами случаев (табл. 1) это время не

* Для обеспечения ошибки не более 10% необходимо, чтобы во всех рассматриваемых нами случаях (табл. 1) z_2 превышало бы z_1 не менее чем на 2. Фактически при этом почти всегда ошибка будет менее 1—2%.

Заметим, что в уравнении (12) в правую часть входят только две безразмерные

$$\text{величины } k_1 a_0 / k_2 = 1 / z_1 \text{ и } k_2 t = z_2 - z_1 \left(\text{величина } a_0 k_1 t = \frac{a_0 k_1}{k_2} \cdot k_2 t = \frac{z_2 - z_1}{z_1} \right),$$

а в левую часть — безразмерная величина $x / (a_0 - x)$. Таким образом, поскольку в этом случае отношение количеств выделившегося и непрореагированного продукта определяется только значениями двух упомянутых безразмерных величин, а не значениями самих констант k_1 и k_2 и концентрации a_0 , это открывает возможность изменения условий реакции (например, подбора разных температур, начальных концентраций и длительностей реакции) при сохранении значений, входящих в правую часть безразмерных величин; при этом не изменится и величина $x / (a_0 - x)$.

Рассмотрим характер изменения второго члена в уравнении (12) при различных значениях $k_1 a_0 / k_2$ и $k_2 t$. Соотношение (12) отличается от кинетического уравнения реакции второго порядка наличием добавочного члена (второй член в правой части уравнения). Оценим его величину, для чего воспользуемся данными, приведенными в табл. 1. Выбранные значения параметров соответствуют реальным и одновременно позволяют произвести расчет с достаточной точностью.

Из табл. 1 видно, что при $20 \leq t \leq 300$ величина $(a_0 k_1 t + 1)$ изменяется приблизительно от 1,5 до 4,0. При $k_1 a_0 = 10^{-2}$ и $k_2 = 1$ и 10 мин^{-1} величина $a_0 k_1 / k_2 (a_0 k_1 t + 1)$ изменяется соответственно в пределах от $\sim 0,007$ до $0,00025$ и от $\sim 0,0007$ до $0,000025$. Из этого непосредственно вытекает, что второй член в правой части уравнения (12) является практически постоянным и равным $k_1 a_0 / k_2$. Однако поскольку в нашем случае отношение $k_1 a_0 / k_2$ мало по сравнению с величиной $a_0 k_1 t$, при построении кинетической кривой в координатах $x / (a_0 - x) - t$ мы всегда получаем прямую, которая практически совпадает с прямой, соответствующей реакции второго порядка с константой скорости k_1 . При $k_2 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ величины $a_0 k_1 / k_2 (a_0 k_1 t + 1)$ изменяются в пределах от $\sim 0,07$ до $0,025$. Несмотря на это, второй член уравнения (12) можно считать постоянным, поскольку ошибка, которая при этом вносится, не превышает обычной экспериментальной ошибки [10] в определении константы k_1 . Однако в этом случае отношение $k_1 a_0 / k_2 \approx 10^{-1}$, и поэтому второй член уравнения (12) соизмерим с величиной $a_0 k_1 t$. Поэтому при графическом изображении экспериментальных данных в координатах $x / (a_0 - x) - t$ мы должны получить прямую с наклоном $k_1 a_0$, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $-k_1 a_0 / k_2$, а не проходящую через начало координат. Аналогичные рассуждения применимы и к случаю более медленного хода первой стадии реакции ($k_1 a_0 = 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$). Однако в этом случае второй член в уравнении (12) становится сопоставимым с $a_0 k_1 t$ уже при $k_1 a_0 / k_2 \approx 10^{-2}$. При $k_1 a_0 / k_2 = 10^{-1}$, как уже было указано выше, приближение (7) не действует.

Справедливость сделанных выше заключений наиболее наглядно иллюстрируется графическим построением теоретических кинетических кривых. Из рис. 1, а видно, что при $k_1 a_0 = 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1,0$ и 10 мин^{-1} ход кинетических кривых не зависит от величины k_2 . В этом случае зависимость x от t подчиняется уравнению реакции второго порядка. При $k_1 a_0 = 10^{-2}$ и $k_2 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ наблюдаются небольшие отклонения от этой кривой, которые заметно усиливаются при $k_2 = 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Характер этих отклонений хорошо виден на рис. 2, а, на котором представлены те же кривые в координатах $x / (a_0 - x) - t$. В таких координатах кинетические кривые реакции второго порядка спрямляются, причем прямые выходят из начала координат. Из рис. 2, а видно, что, несмотря на протекание двух последовательных реакций, при значениях $k_1 a_0 = 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1$ и 10 мин^{-1} ход всего процесса полностью лимитируется реакцией второго порядка.

При $k_2 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ в данных координатах образуется прямая, практически параллельная первым двум прямым, которая при экстраполяции на ось $x / (a_0 - x)$ отсекает от нее некоторый отрезок. Таким образом, при $k_2 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ «вмешательство» реакции циклизации хотя и проявляется, но очень слабо. Однако оно становится вполне очутимым при $k_2 = 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Рассмотрим ход теоретических кинетических кривых при сравнительно малой скорости протекания первой стадии процесса ($k_1 a_0 = 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$). В этом случае (рис. 1, б) кинетические кривые соответствуют уравнению реакции второго порядка только при $k_2 > 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$. При $k_2 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ наступают небольшие отклонения, аналогичные рассмотренным выше. Эти отклонения видны на рис. 2, б (кинетические кривые построены в координатах $x / (a_0 - x) - t$). Все рассмотренные выше графические зависимости полностью отображают результаты анализа, проделанного выше.

Таким образом, детальный анализ показывает, что если скорость первой реакции достаточно велика ($k_1 a_0 = 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$), то при константе скорости второй реакции $k_2 = 1,0 \text{ мин}^{-1}$ можно пренебречь не только третьим, но и вторым членом в уравнении (7). Это тем более справедливо при $k_2 = 10 \text{ мин}^{-1}$. Тогда при $k_1 a_0 = 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 / k_1 a_0 > 100$ весь ход процесса практически описывается уравнением реакции второго порядка. Особый интерес представляют случаи, когда $k_2 / k_1 a_0 \gg 10$, а $k_1 a_0 = 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Даже в этом случае при достаточно больших временах t влияние второго члена в уравнении (7) становится малым, т. е. общий ход процесса лимитируется реакцией второго порядка. При $k_1 a_0 = 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ кинетические кривые реакции

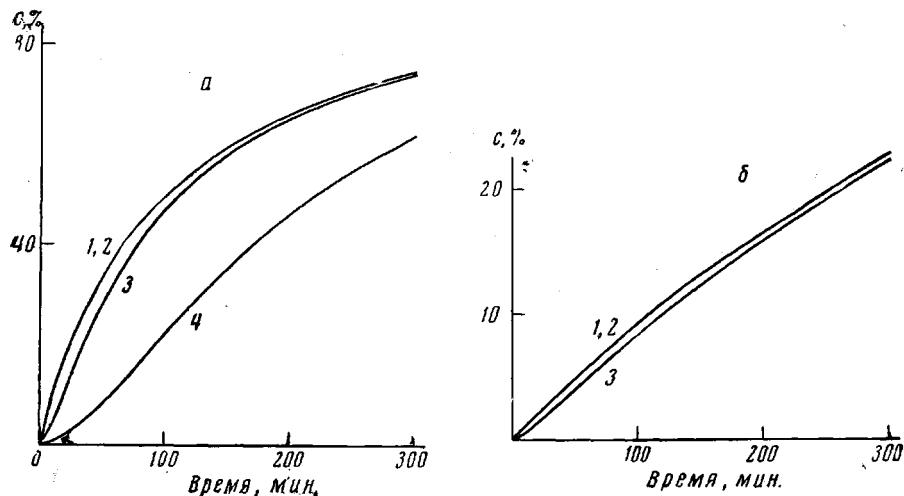


Рис. 1. Теоретические кинетические кривые выхода конечного продукта двух последовательных реакций при $k_1 a_0 = 10^{-2}$ (а) и 10^{-3} мин $^{-1}$ (б); $k_2 = 10$ (1); 1 (2); 0,1 (3) и 0,01 мин $^{-1}$ (4)

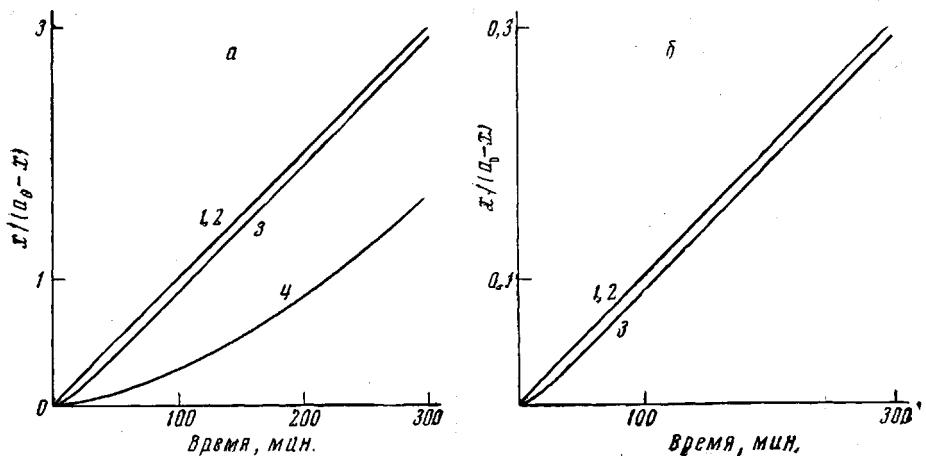


Рис. 2. Тез же зависимости в координатах $x / (a_0 - x)$ — время. Обозначения см. рис. 1

второго порядка и рассматриваемых последовательных реакций неразличимы только при $k_2 \geq 1$. Когда $k_2 / k_1 a_0 \geq 100$, наблюдаются рассмотренные выше отклонения от хода реакции второго порядка.

На основании всего сказанного выше можно сформулировать некоторые правила расчета кинетических констант k_1 и k_2 из экспериментальных данных. Кинетическую кривую строят в координатах $x / (a_0 - x) - t$. При этом возможны три случая.

1. В результате построения получают прямую, выходящую из начала координат. В этом случае ход процесса лимитируется первой реакцией (уравнение (1)), и имеется возможность определить только константу скорости этой реакции k_1 .

2. Получают прямую, отсекающую на оси ординат некоторый отрицательный отрезок. В этом случае представляется возможным определение обеих констант k_1 и k_2 , но для этого необходимо соблюдение следующего условия: при наклоне прямой, соответствующей величине $k_1 a_0$ от 10^{-3} до 10^{-2} мин $^{-1}$ величина отсекаемого отрезка должна лежать в пределах от $k_1 a_0$ до $10 k_1 a_0$. Если это условие соблюдается, величину $k_1 a_0$ (а следовательно, и k_1) определяют по наклону прямой, а величину k_2 по отсекаемому отрезку на оси ординат, который равен $-k_1 a_0 / k_2$ (точность определения этих констант рассмотрена выше). Если отсекаемый отрезок больше $10 k_1 a_0$, то прямую проводить нельзя, поскольку уравнение (7) в данном случае теряет силу. Этот случай рассмотрен ниже.

3. Получают кривую. Тогда использование приближенного уравнения (7) для расчета констант k_1 и k_2 невозможно. Это происходит в тех случаях, когда влияние второй реакции на ход общего процесса становится значительным. Тогда для расчета констант k_1 и k_2 необходимо использовать общее соотношение (3) или (4). Одним из возможных способов расчета является следующий. Предварительно по уравне-

кривой. Затем на соответствующем графике (рис. 3) необходимо провести линию, параллельную оси абсцисс и отсекающую на оси ординат отрезок, равный x . Эта линия пересечет ветви кривых, причем точкам пересечения будут соответствовать свои совокупности значений k_1a_0 и k_2 . В результате для каждой величины t и соответствующей ей концентрации x получим зависимости k_2 от k_1a_0 , которые удобно построить на одном графике (рис. 4). Если экспериментальная кинетическая кривая описывается уравнением (3), рассмотренные зависимости k_2 от k_1a_0 должны пересечься в одной точке. Координаты этой точки и дадут искомые значения k_1 и k_2 .

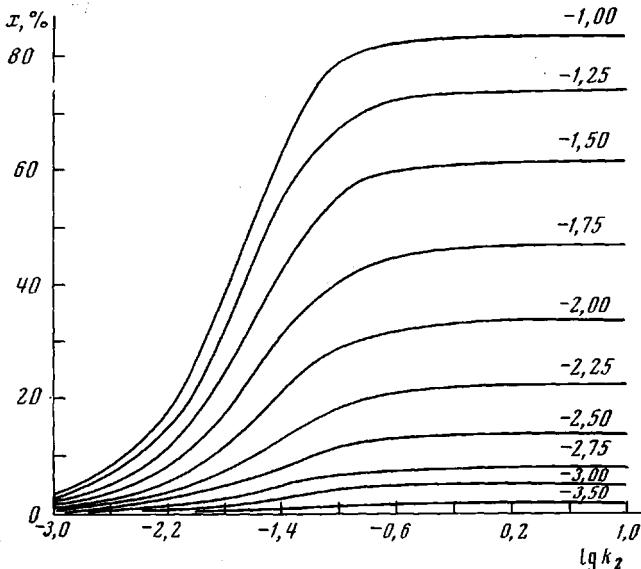


Рис. 3. Теоретические зависимости x от $\lg k_2$ при $t = 50$ мин.
Цифры у кривых — величина $\lg k_1a_0$

Таким образом, в этой части работы мы рассмотрели все возможные варианты кинетических кривых выхода конечного продукта двух последовательных реакций, первая из которых является реакцией второго порядка, а вторая — реакцией первого порядка. При этом мы ограничились случаем малой концентрации исходных веществ. В результате удалось выявить своеобразное влияние значений кинетических констант двух реакций k_1a_0 и k_2 на выход конечного продукта, что наглядно видно из рис. 5, на котором в пространственной системе координат изображены зависимости x от k_1a_0 и k_2 ; выход конечного продукта к данному моменту времени t существенно увеличивается с ростом k_2 лишь до определенного предела, оставаясь затем практически постоянным. Естественно, что этот выход зависит и от величины k_1a_0 , существенно возрастающей при ее увеличении и прочих равных условиях. Более подробный анализ можно проделать в каждом конкретном случае, пользуясь данными табл. 2. Эти данные могут быть полезны для анализа результатов эксперимента и расчета констант k_1 и k_2 и в случае других подобных реакций, протекающих в две стадии.

Результаты и их обсуждение

Нами была изучена кинетика реакций ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот с первичными ароматическими диаминами в среде нитробензола. В качестве ангидрида дикарбоновой кислоты был использован фталевый ангидрид. Продукт его взаимодействия с анилинфлуореном моделирует элементарное звено полимера. Исследование модельной реакции было необходимо как для проверки справедливости разработанной расчетной схемы, так и для исключения влияния коэффициента полимеризации на кинетику процесса.

Исследование кинетики образования имидов и полимидов в растворе изmono- и диангидридов ароматических ди- и тетракарбоновых кислот и диаминов осуществляли методом прямого титрования выделяющейся при реакции воды реагентом Фишера. Установка состоит из термостата, четырехгорлой реакционной колбы (из стекла пирекс), барботера и прибора для определения воды реагентом Фишера. Реакционная колба снабжена мешалкой с ртутным затвором, труб-

кой для подачи сухого аргона, термометром с дефлэгматором (длина 100 м.м., диаметр 10 м.м.). Барботер представляет собой изогнутую стеклянную трубку с вакуумной рубашкой, плотно соединенной с ячейкой для титрования. Конец отводной трубы дефлэгматора соединяется с носиком барботера «стык встык» и имеет поэтому одинаковый с ним внешний и внутренний диаметр (внешний диаметр 4 и внутренний — 3 м.м.). Во избежание конденсации паров воды на пути к титрационной ячейке верхнюю выступающую из термостата часть реакционной колбы тщательно изолировали asbestosовой тканью, а дефлэгматор, обводную трубку и часть барботера обогревали с помощью ленточного электронагревателя до температуры 100—120°. Для обеспечения полноты конденсации паров воды в ячейке последнюю охлаждали до 3—5° смесью ацетона с сухим льдом.

Рис. 4. Схематическое изображение зависимостей $\lg k_2$ от $\lg k_1 a_0$

Рис. 5. Обобщенный график зависимостей x от $\lg k_1 a_0$ и $\lg k_2$ при $t = 50$ мин.

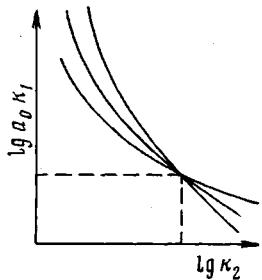


Рис. 4

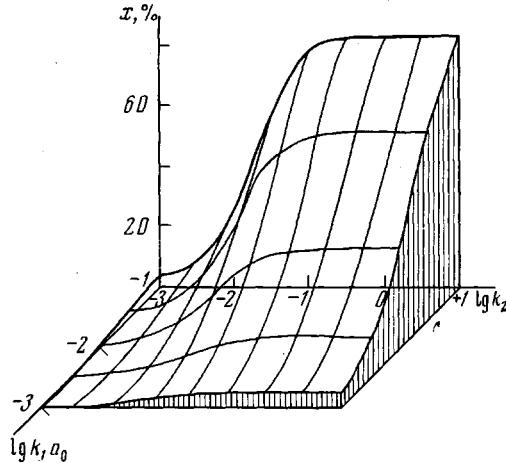


Рис. 5

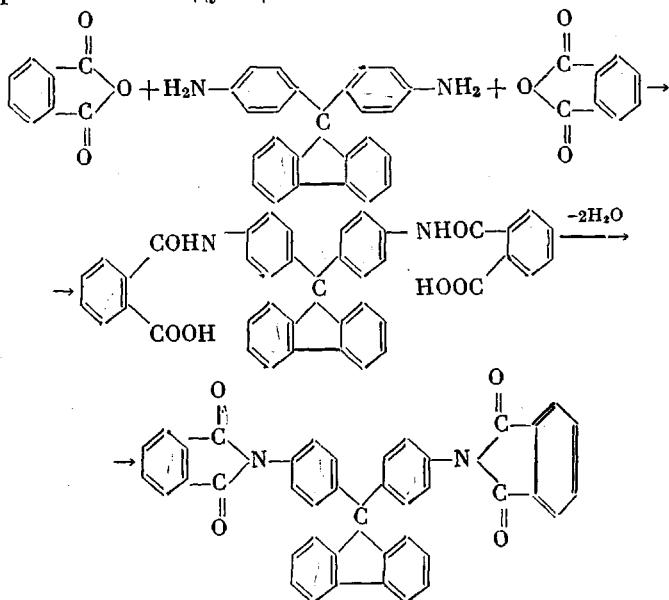
Аргон сушили, пропуская его через колонки с ангидроном, силикагелем-индикатором и цеолитами. Скорость аргона контролировали с помощью реометра, помещенного на выходе из титрационной ячейки. Перед началом работы через установку с нитробензолом в реакционной колбе, нагретым до требуемой температуры (температуру в колбе поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$), пропускали аргон (30 мл/мин) до тех пор, пока в течение 20 мин. расход реагента Фишера (водный эквивалент 0,7—1,2 мг/мл) не превышал 0,1 мл. Количество реагента, затраченное за это время, является контрольным и учитывается при расчетах. После этого из реакционной колбы отбирали пипеткой 10 мл нитробензола, необходимые для растворения ангидрида и смыывания навесок, помещали навеску диамина и дотитровывали следы выделившейся влаги до эквивалентной точки. Затем в реакционную колбу приливали термостатированный раствор ангидрида в нитробензоле. Выделяющуюся в результате реакции воду непрерывно оттитровывали реагентом Фишера.

Исходные вещества. Анилинфталеин (АФ), анилининфлуорен (АФЛ), пиromеллитовый диангидрид (ПМДА), диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенил-оксида и фталевый ангидрид очищали перекристаллизацией или возгонкой по описанным ранее методикам [11]; очищенные вещества имели константы, соответствующие литературным данным. Нитробензол сушили CaCl_2 и перегоняли в вакууме. Содержание воды в перегнанном нитробензоле составляло $\leq 0,01\%$. Диамины содержали 0,05—0,06% воды, которую удаляли при термостатировании их растворов в нитробензоле. Влагой в ангидридах ($\sim 0,002\%$) можно пренебречь.

Предварительными опытами было установлено, что оптимальная скорость пропускания аргона $v_{\text{арг}}$ в выбранных нами условиях эксперимента составляет 25—30 мл/мин. Небольшое уменьшение $v_{\text{арг}}$ до 15—20 или увеличение до 35—40 мл/мин не оказывает заметного влияния на ход кинетических кривых. Увеличение $v_{\text{арг}}$ до 50 мл/мин и выше приводит в случае быстрых реакций (взаимодействие ПМДА с АФ) к ухудшению воспроизводимости кинетических данных, что обусловлено частичным просоком паров воды и уносом легких компонентов реактива Фишера из титрационной ячейки. Скорость аргона 30 мл/мин является оптимальной также потому, что при объеме реакционной колбы, равном 60 мл, и объеме реакционной массы 30 мл, состав газовой атмосферы над реакционной средой обменивается практически полностью за 1—1,5 мин. Это было подтверждено контрольными опытами по выходу воды из реакционной колбы. Навески воды, взятые в виде тригидрата ацетата натрия (2—15 мг H_2O), помещали в реакционную колбу, соединенную, как описано выше, с титрационной ячейкой при $v_{\text{арг}} = 30$ мл/мин и температуре в колбе 150°. Определение воды титрованием реагентом Фишера показало, что полнота выделения ее из реакционной колбы составляет не менее 99%, а время,

затраченное на прохождение пути от реакционной колбы до ячейки для титрования, возрастает с увеличением количества контролируемой воды от 3—3,5 мин. для 2,5 мг воды до 10—15 мин. для 11—15 мг. Поскольку во всех наших опытах максимальная скорость выделения воды не превышает 0,5 мг/мин, можно считать, что выделение воды и ее оттитровывание практически совпадают по времени.

Исследование кинетики модельной реакции. Взаимодействие протекает по следующей схеме:



На рис. 6 представлена зависимость выхода воды x от времени при 180° в координатах $x / (a_0 - x) - t$. Видно, что при этом образуется прямая, выходящая из начала координат, независимо от начальной концентрации исходных веществ. Согласно вышеизложенному это означает, что

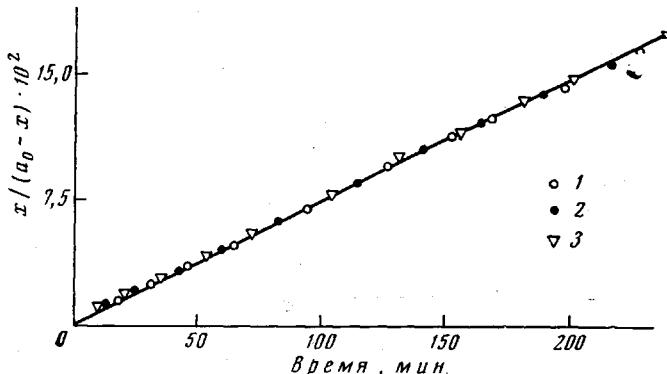


Рис. 6. Зависимость $x / (a_0 - x)$ от времени для реакции фталевого ангирида с АФЛ при 180° . Исходная концентрация a_0 :

1 — 0,01; 2 — 0,02; 3 — 0,03 моль/л

весь процесс лимитируется образованием амидокислоты (k_1), и мы можем определить константу скорости k_1 только этой реакции. Она оказалась равной $k_1 = 0,075 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$.

Исследование кинетики образования полимеров. Для изучения кинетики образования полиимидов было выбрано взаимодействие следующих двух пар исходных веществ: анилинфталеина и пиромеллитового дianгирида (полиимид I) и анилинфлуорена и дianгирида

3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (полиимид II). Выбор этих исходных веществ был обусловлен как интересом к полимерам данного химического строения [11], так и возможностью проведения кинетических исследований в широком интервале температур *.

На рис. 7 представлены кинетические кривые выхода воды для каждой пары исходных веществ. Видно, что первые участки этих зависимостей

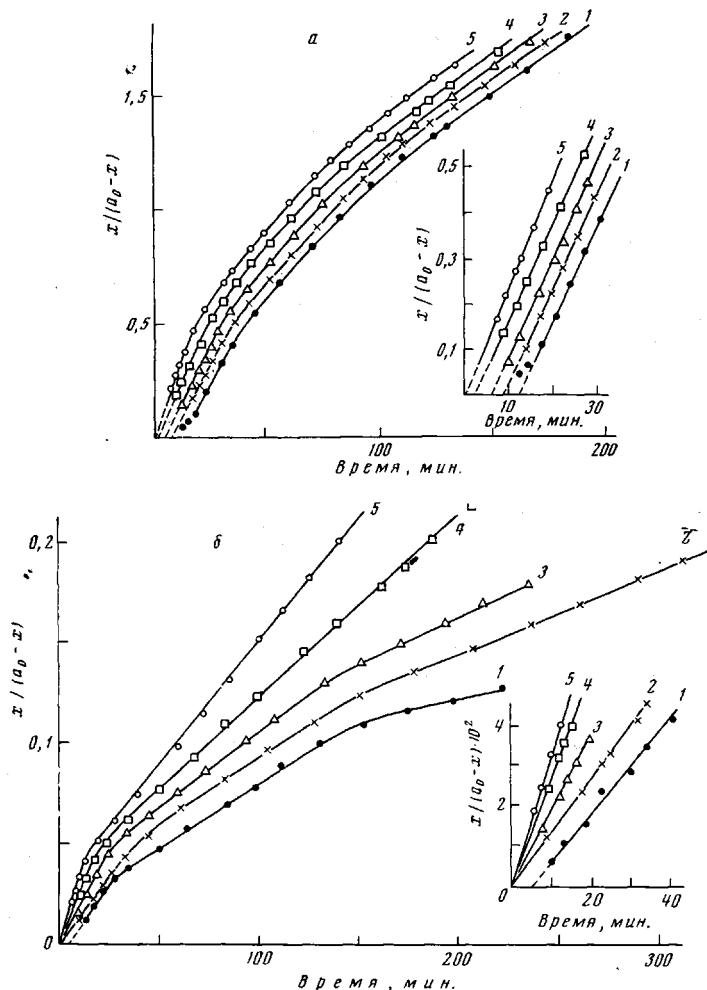


Рис. 7. Кинетические кривые выхода воды при поликлизации АФ с ПМДА (а) и АФЛ с дигидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (б). Отдельно показаны начальные участки кинетических кривых:

1 — 180, 2 — 170, 3 — 180, 4 — 190, 5 — 200°

можно представить в виде прямых. При определенной степени завершенности реакции наблюдаются отклонения от исходных прямолинейных зависимостей. Степень завершенности, при которой наступают эти отклонения, зависит в основном от химического строения исходных веществ. При принятой схеме процесса, протекающего в виде двух последовательных реакций, наблюдавшиеся отклонения могут быть объяснены только уменьшением констант скорости реакции во времени, и не могут быть объяснены кинетическими особенностями протекания двухстадийного процесса при малых начальных концентрациях $a_0 = 10^{-2}$ моль/л. Такое уменьшение

* Нижний температурный предел определялся растворимостью исходных веществ и полимера, а верхний — температурой кипения растворителя.

может быть связано с ростом молекулярного веса полимера в ходе реакции. Подтверждением указанного предположения может служить отсутствие подобного отклонения в случае модельной реакции.

Учитывая вышесказанное, мы определили константы k_1 и k_2 по первому прямолинейному участку кинетической кривой (рис. 7). Из рисунка видно, что при экстраполяции прямолинейных участков кинетических

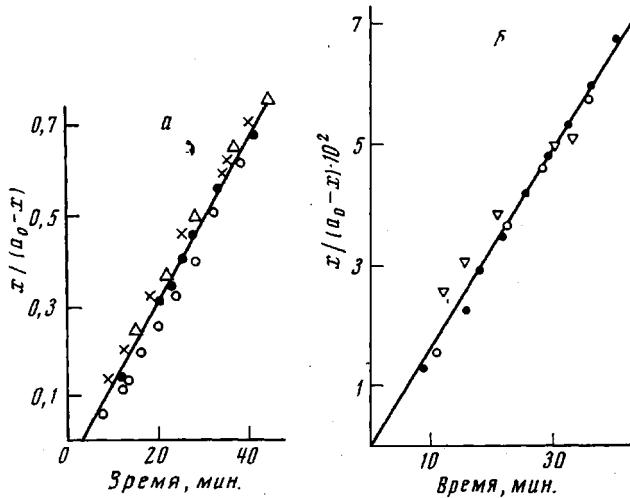


Рис. 8. Зависимости $x / (a_0 - x)$ от времени при получении полиимидов I (а) и II (б) при разных начальных концентрациях

кривых к $t = 0$ не все они попадают в начало координат, а отсекают на оси ординат некоторый отрезок. По наклону этих участков были определены величины $k_1 a_0$, а следовательно, константы скорости k_1 при всех температурах, а по отрезкам, отсекаемым на оси ординат,— константы k_2 . Расчет констант k_1 и k_2 таким путем оказался возможным потому, что величины отсекаемых отрезков на оси ординат лежали в пределах от $10^{-2} k_1 a_0$ до $10^{-1} k_1 a_0$, что полностью соответствовало случаю, разобранному выше в пункте 2.

Чтобы окончательно убедиться в том, что общий ход процесса лимитируется в основном образованием амидокислоты (реакцией второго порядка), нами была проведена серия опытов по определению кинетических кривых при разных концентрациях исходных веществ. Эксперименты и расчеты показали (рис. 8), что в координатах $x / (a_0 - x) - t$ все экспериментальные точки ложатся на одну и ту же прямую. Это позволяет считать, что процесс действительно лимитируется реакцией второго порядка.

Кинетические параметры изученных реакций приведены в табл. 3. Видно, что химическое строение полимера влияет главным образом на скорость реакции образования амидокислоты (k_1). Величина k_1 для первой пары исходных веществ на порядок выше, чем для второй. Учитывая близкую основность используемых в обеих реакциях диаминов (для АФ и АФЛ pK_a , в CH_3NO_2 8,16 и 9,13 [12] соответственно), различие в скорости поликонденсации следует, по-видимому, отнести за счет различия в реакционной способности диангидридов пиромеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот. Эти результаты соответствуют результатам по гидролизу соответствующих диангидридов [13] и полиимидов на их основе [14]. Из табл. 3 следует, что значения k_2 для двух полимеров значительно меньше отличаются друг от друга, что и следовало ожидать, так как процесс циклизации определяется в основном самим строением α -карбоксиамидной группы.

Таблица 3

**Кинетические параметры реакций АФ с ПМДА (I) и АФЛ
с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой
кислоты (II) в нитробензоле**

T, °C	I		II	
	k_1 , л/моль·мин	k_2 , мин ⁻¹	k_1 , л/моль·мин	k_2 , мин ⁻¹
160	2,1	0,080	0,122	0,150
170	2,2	0,115	0,135	—
180	2,3	0,185	0,190	—
190	2,4	0,300	0,270	—
200	2,5	—	0,330	—
E , ккал/моль	$1,9 \pm 0,2$	17 ± 2	12 ± 1	
$\lg A$	1,26	7,44	5,01	

Температурные зависимости констант скорости подчиняются уравнению Аррениуса, что позволило определить энергию активации E этих реакций (табл. 3).

Таким образом, изучение кинетики поликлинизации диангидридов тетракарбоновых кислот с первичными диаминами в растворе показало, что химическое строение исходных веществ играет основную роль на первой стадии реакции. Скорость реакции внутримолекулярной поликлинизации менее чувствительна к природе реагирующих веществ. Это дает возможность предположить, что скорость циклизации определяется особенностями строения *o*-карбоксиамидной группировки. Результаты проведенных экспериментов позволяют объяснить более быстрый рост молекулярного веса полиимида на основе АФ и ПМДА по сравнению с полиимидом на основе АФЛ и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в процессе поликонденсации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
- J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. U. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
- W. Wrasidlo, R. Hergenrother H. Levin, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
- В. Д. Моисеев, Н. Г. Аветисян, А. Г. Чернова, А. А. Атришкевич, Пласт. массы, 1971, № 3, 12.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
- Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Т. Л. Ренард, Успехи химии, 39, 1591, 1970.
- Jen-Yuan Chien, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2256, 1948.
- Э. И. Адирович, Докл. АН СССР, 61, 467, 1948.
- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
- С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1964, стр. 84.
- Г. Л. Слопинский, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
- Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакц. способн. органич. соед., 8, 681, 1971.
- С. А. Закошников, К. П. Померанцева, Н. В. Николаева, Высокомолек. соед., Б11, 483, 1969.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Н. И. Лушкина, Высокомолек. соед., А14, 1924, 1972.