

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 9

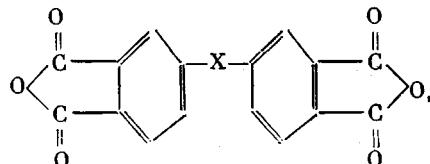
УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*M. M. Котон, B. B. Кудрявцев, H. A. Адррова,
K. K. Галанинъш, A. M. Дубнова,
B. M. Светличный*

Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика взаимодействия диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, и показано, что процесс описывается уравнением для реакций второго порядка, а логарифм константы скорости линейно зависит от величины pK_a диамина. Установлена связь между химическим строением диангидридов и их ацилирующей способностью.

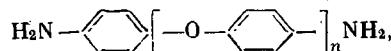
Полиамидокислоты (ПАК) являются промежуточными продуктами при синтезе полиимидов [1]. Возможность получения ПАК с высоким молекулярным весом зависит, кроме условий проведения реакции [2], от относительной реакционной способности исходных мономеров. В литературе имеются данные по изучению кинетики взаимодействия ароматических диаминов лишь с диангидридом пиromеллитовой кислоты [3–6]. В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики реакции образования ПАК на основе диангидридов ароматических кислот общей формулы



где $X = -; -\text{O}-; -\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ и $\text{Ar} = o-, m-$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4$,

а также диангидридов простейших кислот алифатического и алициклического рядов: *мезо*-бутантетракарбоновой-1,2,3,4 (МБ) и 1-*цис*, 2-*цис*, 3-*цис*, 4-*цис*-цикlopентантетракарбоновой (ЦП).

Исследовали взаимодействие указанных диангидридов с диаминами, образующими гомологический ряд



где $n = 1 \pm 4$.

Экспериментальная часть

Кинетические измерения осуществляли с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20. Использовали кювету из CaF_2 , толщиной 240 мкм, которую в течение 2–3 сек. заполняли эквимольными растворами исходных веществ через приспособление, обеспечивающее надежное перемешивание. Концентрации ангидридных групп в растворе реагирующих веществ определяли по изменению оптической

плотности полос поглощения в области 1860 см^{-1} . Интенсивности полос пересчитывали в концентрации в соответствии с законом Ламберта – Бера, который выполняется в области исследуемых концентраций. На быстрых этапах реакции записывали лишь временную зависимость оптической плотности, а на медленных – регистрировался полный спектр в последовательные моменты времени (рис. 1).

Для определения концентраций в случае диангидридов МБ и ЦП использовали полосы поглощения 1855 и 1867 см^{-1} соответственно. Следует отметить, что в данных случаях по мере протекания реакции указанные полосы несколько смещаются в низкочастотную сторону, а в случае диангидрида ЦП появляется полоса у 1844 см^{-1} .

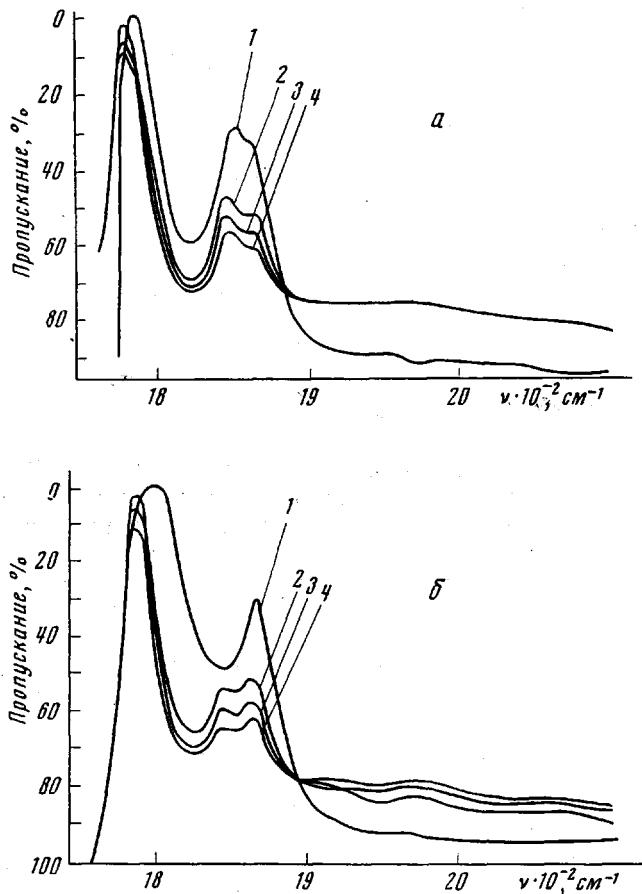


Рис. 1. ИК-спектры ангидридных групп на медленном этапе реакции ДАДФЭ с МБ (а) и ЦП (б)

Продолжительность реакции (мин.): а: 1 – 0, 2 – 19, 3 – 88, 4 – 156; б: 1 – 0, 2 – 9, 3 – 82, 4 – 152

отсутствующая в спектре исходного мономера. По-видимому, эта дополнительная полоса обусловлена промежуточными продуктами реакций. Проведению кинетических измерений с использованием полос у 1855 и 1867 см^{-1} данные обстоятельства, однако, не препятствуют.

В качестве растворителя использовали ДМФА, высушенный кипячением над гидридом кальция и затем перегнанный. Концентрации исходных растворов каждого из мономеров составляли $0,090$ – $0,130 \text{ моль/л}$. Кинетические измерения проводили при 25° .

Характеристика исходных мономеров. Использовали амины: 4-аминодифениловый эфир (АДФЭ), т. пл. $83,5^\circ$ (из водного спирта); 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), т. пл. $188,5$ – 190° (из водного спирта); бис-(4-аминофениловый эфир)гидрохинона (БАФЭГ), т. пл. 171 – 173° (из смеси метилового и этилового спиртов); 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксид) (ДАТФО), т. пл. 124 – 125° (из спирта); 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксид) (ДАПФО), т. пл. 150 – 152° (из хлорбензола); 4,4'-диаминодифенилсульфид (ДАДФС), т. пл. 107 – 108° (из воды). Диангидриды кислот: пиromеллитовой (ПМ), т. пл. 285 – 286° (из уксусного ангидрида); 3,3',4,4'-дифенилоксидтетра-

карбоновой, т. пл. 224–226° (из уксусного ангидрида); 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой (ДФ), т. пл. 286° (из уксусного ангидрида); 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой (БЗФ), т. пл. 223–225° (из уксусного ангидрида); *мезо*-бутантетракарбоновой-1,2,3,4 (МБ), т. пл. 247–248° (из уксусного ангидрида); циклопентантетракарбоновой-1,2,3,4 (ЦП), т. пл. 210–211° (из уксусного ангидрида); *n*-фенилен-бис-тримеллитата (ПФТМ), т. пл. 274° (из уксусного ангидрида); *m*-фенилен-бис-тримеллитата, т. пл. 201–203° (из этилацетата); *o*-фенилен-бис-тримеллитата, т. пл. 176–177° (из этилacetата).

Величины pK_a аминов определяли в тех же условиях, что и в работе [4]. Константы скоростей реакций рассчитывали по уравнению для необратимых реакций второго порядка [7]; оценку точности вычисленных значений констант производили с применением методов математической статистики [8].

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые реакции диаминов с диангидридами имеют плавный характер и не содержат перегибов. Из рис. 2, *a* видно, что процесс взаимодействия ангидридных и аминных функциональных групп проходит на большую глубину, близкую к их полному исчерпанию. Но степень превращения трудно оценить количественно, поскольку точность

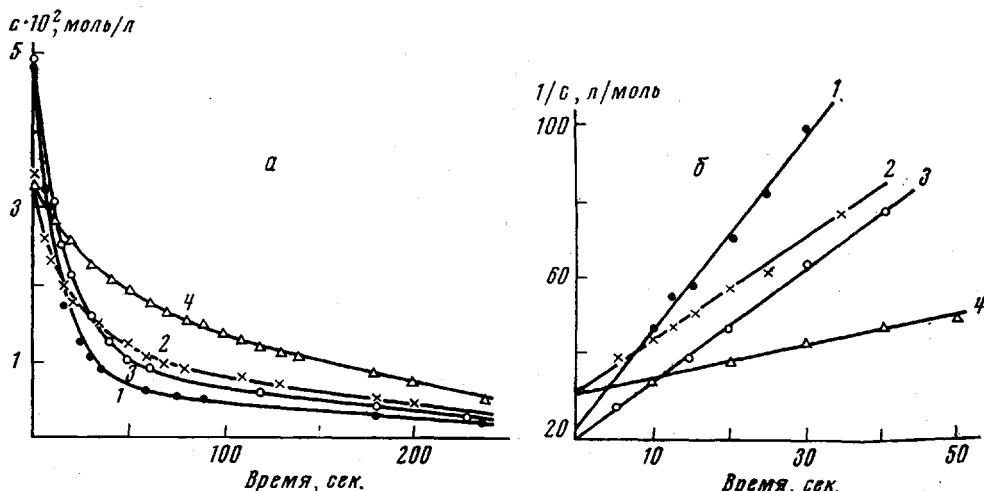


Рис. 2. Кинетические кривые реакции ДАДФЭ (1, 2) и АДФЭ (3, 4) с диангидридами ПФТМ (1, 3) и ДФ (2, 4) (*a*) и временная зависимость обратной концентрации диангидридов (*b*); *c* — концентрация диангидридов

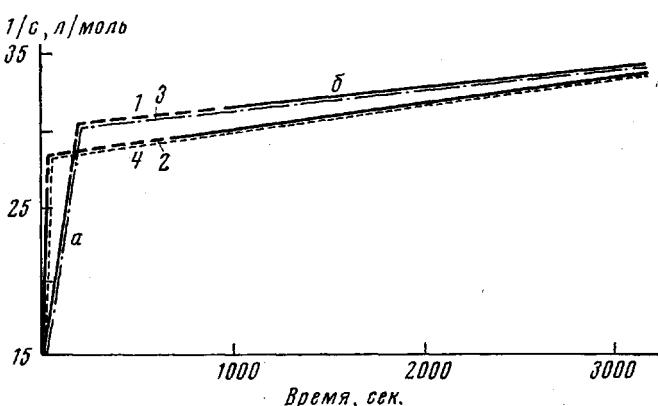


Рис. 3. Временная зависимость обратной концентрации диангидридов в реакции ДАДФЭ (1, 2) и АДФЭ (3, 4) с МБ (1, 3) и ЦП (2, 4). Участки: *a* — первый, *b* — второй

Таблица 1

Константы скоростей реакций аминов с диангидридами кислот
(ДМФА, 25°)

Диангидрид кислоты	<i>k</i> , л·моль ⁻¹ сек ⁻¹			
	АДФЭ		ДАДФЭ	
	этап 1	этап 2	этап 1	этап 2
Фталевой	0,020±0,001			
Дифенилоксидтетракарбоновой	0,35±0,02		0,88±0,03	
Дифенилтетракарбоновой	0,47±0,02		1,34±0,05	
ПФТМ	1,33±0,04		2,12±0,07	
<i>o</i> -Фенилен-бис-тримеллитата	1,44±0,02		2,61±0,07	
<i>m</i> -Фенилен-бис-тримеллитата	1,48±0,06		2,88±0,06	
Бензофенонтетракарбоновой	1,48±0,04		3,09±0,07	
ПМ	2,32±0,07		5,97±0,17	
ЦП	0,34±0,03	(2,0±0,2)·10 ⁻³	0,64±0,06	(2,1±0,2)·10 ⁻³
Бутанитетракарбоновой	(4,6±0,5)·10 ⁻²	(1,5±0,2)·10 ⁻³	(7,5±0,9)·10 ⁻²	(1,3±0,2)·10 ⁻³

ИК-спектроскопии не позволяет достоверно судить об изменении концентраций реагирующих групп на завершающих стадиях реакции.

Найдено, что во всех исследованных случаях скорость процесса определяется типичным для поликонденсации уравнением для реакций второго порядка (рис. 2, б) [7].

Кинетические кривые реакции аминов с диангидридами МБ и ЦП, как было найдено ранее [9], имеют два участка, пересекающиеся в точке, отвечающей исчерпанию 50% ангидридных групп (рис. 3).

Экспериментально определенные константы скоростей сведены в табл. 1, из которых следует, что в группе исследованных ароматических ангидридов наибольшей реакционной способностью обладает пиromеллитовый, наименьшей — фталевый ангидрид. Видно, что ароматические диангидриды реагируют с большими скоростями, чем их алифатические аналоги. Большую ацилирующую способность ароматических производных по сравнению с алифатическими можно связать с наличием в структуре ароматических диангидридов электроноакцепторных группировок, находящихся в сопряжении с карбонильными группами. Интересно отметить, что в ряду ангидридов наименьшая ацилирующая способность соответствует случаю, когда X — атом кислорода. Ацилирующая способность повышается, если мостичная группировка X обладает выраженными электроноакцепторными свойствами ($X=-C(=O)-Ar-O-C(=O)-$ и $-C(=O)O-$).

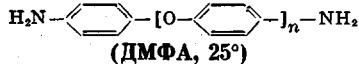
Константы скоростей взаимодействия диангидридов с одним и тем же диамином (ДАДФЭ), по данным табл. 1, располагаются в той же последовательности, что и в случаеmonoамина (АДФЭ). Это свидетельствует о том, что скорость реакции образования ПАК обусловливается ацилирующей активностью ангидридных функциональных групп.

При объяснении кинетических данных, полученных для диангидридов МБ и ЦП, целесообразно исходить из представлений о том, что при взаимодействии функциональных групп мономеров образуется моноацильное производное диамина, а дальнейший рост цепи связан с реакциями функциональных групп этого производного, а не исходных мономеров [9].

На образование моноацильного производного в реакции образования ПАК указывает быстрое исчерпание половинного количества ангидридных

групп (рис. 3) и последующее резкое уменьшение скорости реакции ацилирования диамина (табл. 1, величины констант для этапов 1 и 2). Уменьшение скорости реакции образования ПАК обусловлено, вероятно, падением активности функциональных групп моноацильного производного по сравнению с теми же группами в мономерах. Ослабление основного характера аминогруппы при введении в молекулу диамина ацильного остатка известно в литературе для реакции поликонденсации диаминов с дихлорангидридами кислот [10]. Изменение константы скорости реакции образования ПАК, наблюдаемое в случае диангидридов МБ и ЦП, целесообразно связать не только с ослаблением основного характера аминогруппы [9], но и с уменьшением активности ангидридной группы моноацильного производного. Об изменении активности ангидридной группы свидетельствует двухстадийный характер ацилирования моноамина (табл. 1, данные для АДФЭ). В литературе [11] отмечается, что ангидриды, имеющие напряженные циклы, раскрываются под действием нуклеофильных агентов легче, чем ненапряженные. Можно предположить, что замедление реакции на 2-ом этапе обусловлено тем, что после раскрытия одного из ангидридных колец ослабляются, весьма вероятно, конформационные напряжения во втором кольце. Обсуждаемые экспериментальные факты уменьшения скорости ацилирования аминов могут иметь общее значение для реакций образования ПАК при использовании различных алифатических и алициклических диангидридов сложного пространственного строения.

Таблица 2
Константы скоростей реакций пиromеллитового ангидрида с диаминами



<i>n</i> в диами-не	<i>k</i> , л/моль·сек	pK _a	Растворитель * при определении pK _a
1	5,97±0,17	5,20	ХЛФ:МЭК (4:1)
2	2,87±0,06	4,90	Ацетонитрил
3	3,55±0,08	5,07	»
4	2,33±0,06	4,80	»
1 **	0,560±0,008	4,30	ХЛФ: МЭК (4:1)

* ХЛФ — хлороформ, МЭК — метилэтилкетон.

** 4,4'-Диаминодифенилсульфид.

венных случаев характерная для ацилирования аминов логарифма константы скорости реакции чрезвычайно чувствительна к изменению основности диамина.

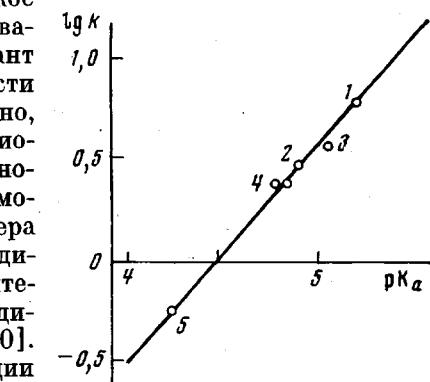


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции диангидрида ПМ с диаминами от их основности: 1 — АДФЭ, 2 — ДАТ-ФО, 3 — БАФГ, 4 — ДАПФО и 5 — ДАДФС

Данные табл. 2 показывают, что величина константы скорости реакции чрезвычайно чувствительна к изменению основности диамина.

Представленные на рис. 4 данные зависимости констант скоростей от pK_a диаминов свидетельствуют о том, что для исследований можно утверждать, что взаимодействие функциональных групп в реакции образования ПАК подчиняется закономерностям ацилирования аминов: скорость реакции возрастает с увеличением основного характера аминогрупп и электрофильного характера карбонильных углеродных атомов ангидридных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адроза, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. С. А. Закоцикова, К. Н. Власова, Г. М. Зубарева, Н. М. Некрасова, Г. А. Руженцева, Пласт. массы, 1966, № 1, 14.
3. W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
4. К. К. Калниныш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленъкий, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
5. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
6. В. Д. Мусеев, Н. Г. Авегисян, А. Г. Чернова, А. А. Атрушкевич, Пласт. массы, 1971, № 3, 12.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962.
8. Л. Н. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1963.
9. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A13, 1348, 1971.
10. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A13, 1425, 1971.
11. L. Elberson, L. Landström, Acta chem. scand., 26, 239, 1972.
12. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.