

УДК 541(64+127):542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРДОВЫХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Выгодский Я. С., Спиринч Т. Н., Нечаев П. П.,
Чудина Л. И., Заиков Г. Е., Коршак В. В.,
Виноградова С. В.*

Кинетика образования полиамидокислот на основе кардового диамина-9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорекса и диангидридов 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилсульфона (I), 3,3',4,4'-тетракарбоксизензофенона (II), пиромеллитового (III), 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-дифенилфеноксасилина, 3',3'',4',4''-тетракарбоксицифенилфталида, 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-диметилфеноксасилина, 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида, 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилдиметилсилана и 1,4-бис-(3,4-дикарбокси- α -кумил)бензола в N-метилпирролидоне (N-МП) исследована методом УФ-спектроскопии по изменению концентрации аминогрупп. Показано, что скорость реакции увеличивается при переходе от менее полярного растворителя (диоксана) к более полярному (N-МП), а также в присутствии добавок воды и карбоновых кислот. При использовании более активных диангидридов I, II и III, увеличивается скорость как основной, так и побочных реакций, например, взаимодействие с N-МП.

Среди известных в настоящее время способов получения полиимидов наиболее важное место по-прежнему занимает реакция диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Свообразие первой стадии этой реакции — образование полиамидокислот (ПАК) — представляющей по существу ацилирование амина ангидридом карбоновой кислоты, заключается в отсутствии привычного для поликонденсационных процессов побочного низкомолекулярного продукта, что связано с циклической природой используемого диангидрида. Скрытым продуктом такой реакции в этом случае является карбоксильная группа, которая, находясь в о- положении к образовавшейся амидной группе, накладывает серьезный отпечаток на образование ПАК и их имидизацию [1].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей образования кардовых ПАК с помощью разработанного нами ранее спектрофотометрического метода анализа аминогрупп [2].

В табл. 1 приведены исходные вещества и способы их очистки.

В качестве растворителя использовали N-метилпирролидон (N-МП), который перегоняли в вакууме и хранили над молекулярными ситами 4 Å. Содержание влаги в нем по Фишеру составляло 0,03%.

Раствор индикатора готовили следующим образом: 0,798 г n-N,N-диэтиламино-бензальдегида (индикатор) растворяли в 40 мл смешанного растворителя, содержащего $6,6 \cdot 10^{-2}$ моля HCl, 2,5 моля воды и 10,8 моля диоксана, после чего полученный раствор фильтровали через пористый фильтр. Так как известно [3], что реакция альдегидов в водно-кислых растворах с NH₂-группами аминов обратима, то индикатор брали в значительном мольном избытке по отношению к аминогруппам диамина или ПАК.

Для исследования кинетики образования ПАК использовали термостатируемые реакторы (температура с помощью ультратермостата поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ$), представлявшие собой конические колбочки объемом 7–10 мл с наружной рубашкой. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой. Количество реакционной смеси составляло 2,0 мл. Предварительно готовили раствор исходных ве-

Таблица 1

Исходные вещества и способ их очистки

Соединение, №	Наименование	Т. пл., °C	Способ очистки
1	Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилсульфона	286–287	Возгонка в высоком вакууме
2	Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбокси-бензофенона	226–227	То же
3	Пиромеллитовый диангидрид	286–287	Возгонка в вакууме через силикагель
4	Диангидрид 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-дифенилфенокасилина	224–226	Возгонка при 200°/10 ⁻³ tor
5	Диангидрид 3',3'',4',4''-тетракарбокси-дифенилфталата	260,5–261,5	Возгонка в высоком вакууме
6	Диангидрид 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-диметилфенокасилина	331–332	Возгонка при 300°/1 tor
7	Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида	228–229	Возгонка в высоком вакууме
8	Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилдиметилсилана	180–182	Возгонка при 160°/10 ⁻³ tor
9	Диангидрид 1,4-бис-(3,4-дикарбокси- α -кумил) бензола	214–216	Возгонка при 245°/5·10 ⁻³ tor
10	9,9-Бис-(4'-аминофенил) флуорен-(анилинфлуорен)	236–237	Перекристаллизация из хлорбензола или возгонка в высоком вакууме

ществ и после их термостатирования в течение 5–10 мин. пипеткой отбирали порции по 1 мл каждого раствора и вносили их одновременно в реактор при работающей мешалке. В определенный момент времени микрошицием отбирали пробы, которые вводили в большой избыток индикатора, обрывая таким образом реакцию (независимыми опытами было показано, что ацилирование амина ангидридом карбоновой кислоты в такой среде не идет).

За кинетикой реакции диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами следили по изменению концентрации аминогрупп, определяемых спектрофотометрически на приборе «Specord UV-Vis».

Типичные кривые поглощения приведены на рис. 1. Регистрировали изменение оптической плотности полосы, отвечающей продукту взаимодействия аминогрупп с индикатором в области 440 нм [4].

Оптические плотности пересчитывали в концентрации по закону Бугера – Ламберта – Бера, который выполняется в области исследуемых концентраций аминогрупп, по следующим формулам: $c = D/e$, где D – оптическая плотность; e – мольная экстинкция; для анилинфлуорена $e_{\lambda=440 \text{ нм}} = 6 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$; c – текущая концентрация аминогрупп в кювете, моль/л (в расчете на 1 аминогруппу диамина); l – толщина кюветы ($l=1 \text{ см}$) и $c = c^* V_1 / V$, где c^* – текущая концентрация аминогрупп в реакторе, моль/л; V – суммарный объем пробы, отобранный из реактора, и раствора индикатора, мл; V_1 – объем пробы, мл. Отсюда

$$c^* = \frac{DV}{e l V_1}$$

Известно, что реакция образования ПАК обратима [5]. Наиболее ярко обратимый характер процесса проявляется при термической имидизации ПАК [2]. В исследованных нами системах обратимость реакции была обнаружена при повышенных температурах (рис. 2), когда уже в первые минуты прогревания наблюдается значительное накопление концевых аминогрупп. Однако при изучении взаимодействия диангидридов различных тетракарбоновых кислот с анилинфлуореном в среде N-МП при 25° и концентрации реагирующих веществ $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 3) нам не удалось обработать кинетические кривые по схеме обратимой реакции второго порядка. По-видимому, это связано с высоким значением константы равновесия образования ПАК при низких температурах [5], а также с малыми концентрациями исходных веществ, исключающими возможность обра-

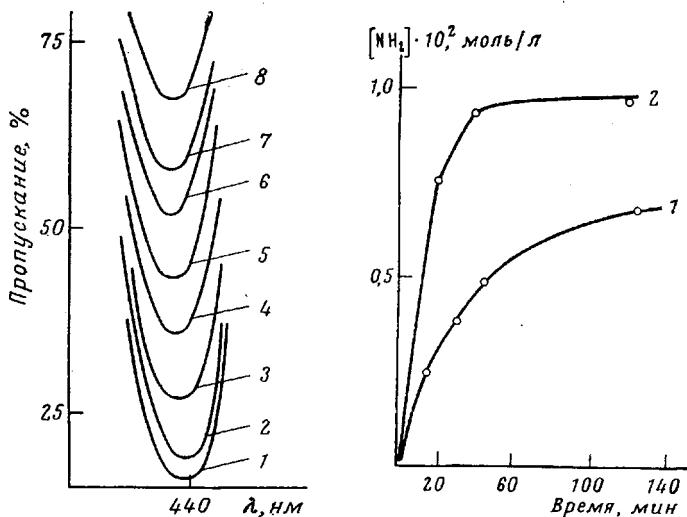


Рис. 1

Рис. 1. Кривые поглощения, характеризующие изменение концентрации аминогрупп в ходе реакции анилинфлуорена с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты при $\lambda=440$ нм. Время реакции: 1 – 35 сек., 2 – 5, 3 – 12, 4 – 30, 5 – 50, 6 – 80, 7 – 120, 8 – 240 мин.

Рис. 2

Рис. 2. Зависимость концентрации концевых аминогрупп от продолжительности прогревания ПАК на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в растворе N-МП (концентрация $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 120 (1) и 140° (2)

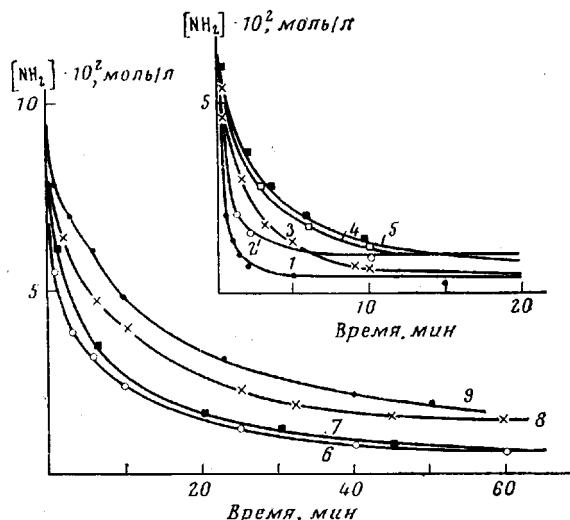
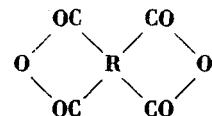


Рис. 3. Изменение концентрации концевых аминогрупп при реакции диангидридов тетракарбоновых кислот и анилинфлуорена в N-МП при концентрации исходных веществ $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 25° во времени (номера кривых соответствуют номерам диангидридов в табл. 1)

зования высокомолекулярной ПАК. В связи с этим мы обрабатывали кинетические кривые по уравнению необратимой реакции второго порядка. Полученные константы скорости представлены в табл. 2, из которой видно, что существенное влияние на скорость образования ПАК из диангидридов и анилинфлуорена оказывает природа диангидрида [6]. Наиболее реакци-

Таблица 2

Константы скорости реакции диангидридов
с 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуореном при концентрации исходных веществ
 $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 25° в среде Н-МП



R	k , л/моль·сек	R	k , л/моль·сек
	$1,70 \pm 0,07$		$0,083 \pm 0,003$
	$0,49 \pm 0,05$		$0,079 \pm 0,002$
	$0,46 \pm 0,08$		$0,043 \pm 0,005$
	$0,19 \pm 0,02$		$0,030 \pm 0,004$
	$0,15 \pm 0,03$	Фталевый ангидрид *	$0,042 \pm 0,007$

* Для сравнения.

онноспособными являются диангидриды 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона, 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона и пиromеллитовый диангидрид (ПМДА). Более низкая реакционная способность ПМДА по сравнению с диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона может быть обусловлена наличием в последнем сильной электроноакцепторной SO_2 -группы, значительно повышающей электрофильность карбонильных атомов углерода обеих ангидридных групп вне зависимости от того, прореагировала одна из них или нет. Напротив, в ПМДА ангидридные группы оказывают сильное взаимное влияние, причем после того, как одна из них прореагировала, вторая становится значительно менее реакционноспособной. Это подтверждается, в частности, резким уменьшением (в ~20 раз) скорости гидролиза при переходе от ПМДА кmonoангидриду пиromеллитовой кислоты [7].

Другие диангидриды значительно уступают в реакционной способности уже названным трем диангидридам. Но, поскольку диангидриды 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-дифенилфеноксасилина и 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида содержат электроноакцепторные фенильный и фталидный заместители между фениленовыми группами, они в 2–5 раз активнее диангидридов, содержащих только электронодонорные мостиковые группы ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$). Действительно, диангидрид 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-дифенилфеноксасилина в ~2 раза активнее диангидрида 2,3,7,8-тетракарбокси-10,10-диметилфеноксасилина, хотя все различие

между ними состоит в том, что вместо фенильных групп у атома кремния во втором диангидриде имеются метильные заместители.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает также, что в ряду исследованных диангидридов наименее реакционноспособным является диангидрид 1,4-бис-(3,4-дикарбокси- α -кумил)бензола, в котором ангидридные группы максимально разделены друг от друга изопропильными и фенильными группами, и который по реакционной способности уступает фталевому ангидриду.

Интересно отметить, что большая реакционная способность ПМДА, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона и 3,3',4,4'-тетракарбоксibenзофенона проявляется и в их большей подверженности побочным реакциям

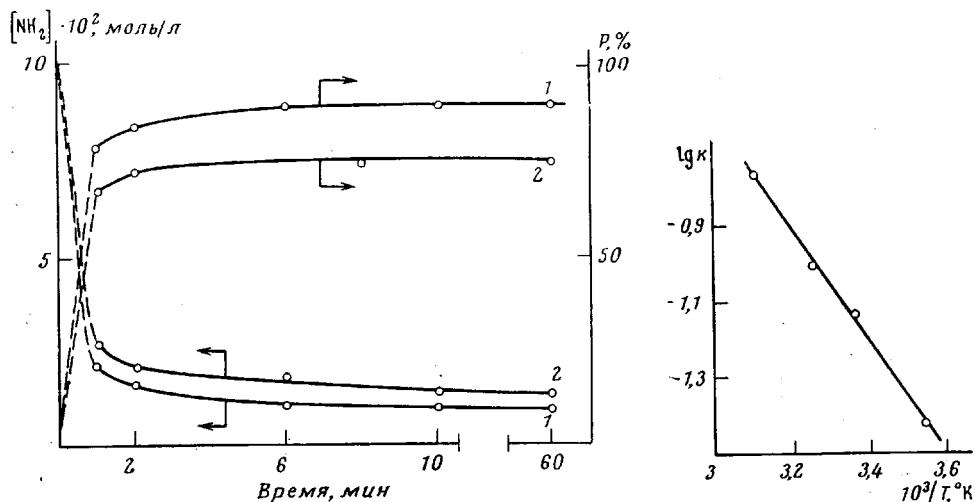


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Влияние продолжительности выдержки ПМДА в Н-МП ($c=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 25° на кинетику его взаимодействия с анилинфлуореном: 1 — время выдержки — 10 мин., 2 — 3 часа. P — степень завершенности реакции.

Рис. 5. Аррениусовская зависимость $\lg K$ от $1/T$ для реакции анилинфлуорена с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в Н-МП

(гидролиз, взаимодействие с растворителем или содержащимся в нем примесями). Особенно наглядно это видно при сравнении кинетических кривых реакции анилинфлуорена со свежеприготовленным раствором ПМДА и аналогичным раствором ПМДА, предварительно выдержаным 2–3 час. при 25° . Как видно из рис. 4, во втором случае кинетическая кривая «запределяется» при степени завершенности реакции $\approx 75\%$, тогда как в первом случае за то же время достигается 90%-ная степень превращения. При этом по мере выдержки раствор ПМДА из бесцветного становится красным. В случае же менее реакционноспособных диангидридов подобная предварительная выдержка Н-МП не приводит к изменению их реакционной способности. Полученные данные объясняют, почему наилучшие результаты при синтезе ПАК достигаются при введении диангидридов тетракарбоновых кислот в раствор диамина в твердом виде, а не при обратном порядке введения веществ в реакцию или при использовании растворов диангидридов.

Исследование температурной зависимости константы скорости взаимодействия диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты с анилинфлуореном в Н-МП показало, что эта реакция подчиняется уравнению Аррениуса, причем $E=7$ ккал/моль, а $A=1,09 \cdot 10^4$ л/моль·сек (рис. 5).

С уменьшением концентрации от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л скорость реакции закономерно уменьшается, однако при проведении реакции при еще большем разбавлении ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) реакция неожиданно ускоряется, что, возможно, обусловлено гидролизом части диангидрида до кислоты, которая, как будет показано ниже, катализирует эту реакцию.

При замене N-МП ($\epsilon=31,5$) на значительно менее полярный диоксан ($\epsilon=2$) реакция образования ПАК из диангидрида 3,3'4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена идет значительно медленнее. Однако, как видно из рис. 6, а, скорость реакции в диоксане существенно повышается с увеличением полярности среды, что достигается введением в диоксан различных количеств воды (5—20%).

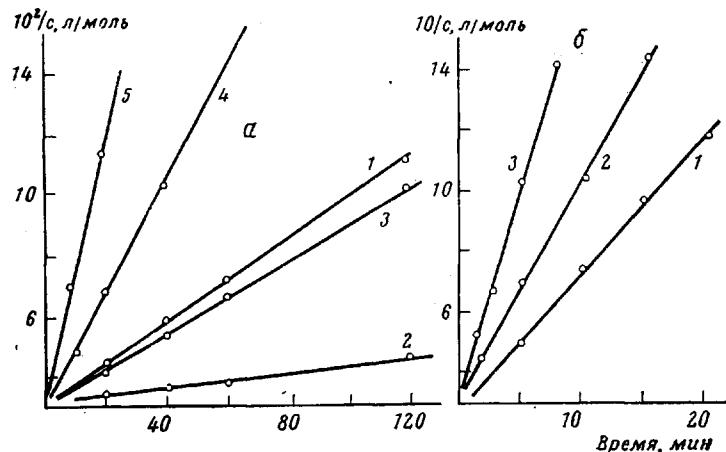


Рис. 6. Кинетические кривые реакции анилинфлуорена с диангидридом 3,3'4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты:

а — при $c=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 25° в N-МП (1); в диоксане (2) и в диоксане, содержащем 5 (3), 10 (4) и 20% воды (5); б — при $c=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 25° в N-МП (1), в N-МП с 1,5% воды (2), в N-МП с 5 молями бензойной кислоты на элементарное звено ПАК (3)

Интересно также, что добавление воды приводит к увеличению скорости реакции образования указанной ПАК и в более полярном N-МП, в последнем, однако, этот эффект выражен не так сильно.

Наблюдаемое увеличение скорости реакции в присутствии воды может быть обусловлено как увеличением полярности среды, так и каталитическим эффектом воды, ранее обнаруженным при поликонденсации жирно-ароматических и ароматических диаминов с фторангидридами дикарбоновых кислот [8] и хлорангидридом тримеллитового ангидрида в водно-органических средах [9]. Не исключено также, что вода может вызывать гидролиз исходного диангидрида до кислоты, которая, как было показано [10], катализирует процессы образования ПАК и полиимидов. Действительно, при проведении реакции между диангидридом 3,3'4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и анилинфлуореном в присутствии бензойной кислоты (из расчета 5 молей на моль анилинфлуорена) скорость реакции также заметно увеличивается (рис. 6, б).

Таким образом, исследование кинетики образования ПАК на основе карбового диамина — анилинфлуорена и различных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот позволило выявить ряд особенностей этой реакции и показало, что скорость реакции увеличивается при переходе от неполярного диоксана к полярному N-МП. Присутствие карбоновых кислот и воды также ускоряет этот процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А18, 1667, 1976.
 2. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
 3. R. W. Lauer, Chem. Revs., 63, 489, 1963.
 4. П. П. Нечаев, Диссертация, 1975.
 5. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 1863, 1971.
 6. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., А16, 2081, 1974.
 7. J. A. Kreuz, R. J. Angelo, W. E. Barth, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2961, 1967.
 8. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., Б17, 171, 1975.
 9. N. Ogata, Kogyo kagaku zasshi., 73, 2779, 1970.
 10. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б19, 93, 1977.
-