

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОЭФИРОВ В ПОЛИИМИДЫ

*Лавров С. В., Таланкина О. Б., Кардаш И. Е.,
Праведников А. Н.*

Полиамидоэфиры представляют большой интерес в качестве фортеполимеров полиимидов в связи с их высокой гидролитической стабильностью по сравнению с обычно используемыми полиамидокислотами [1, 2]. Вместе с тем изучению закономерностей их превращения в полиимиды посвящено сравнительно мало работ. По данным [1, 3] циклизация метилового и этилового эфиров поли-(4,4'-диаминодифенилоксид)-пиромеллитамидокислоты протекает в ~100 раз медленнее, чем исходной полиамидокислоты. При этом отмечено, что присутствие растворителя ускоряет реакцию циклизации [1]. В то же время данные по циклизации низкомолекулярных модельных соединений в твердой фазе [4] указывают на меньшую реакционную способность N-фенилфталамидной кислоты по сравнению с ее метиловым эфиром. В связи с этим в настоящей работе вновь проведено сравнение кинетики циклизации поли-(4,4'-диаминодифенилоксид)-пиромеллитамидокислоты (ПАК), N-фенилфталамидной кислоты (ФАК) и их метиловых эфиров (соответственно МЭПАК и МЭФАК).

Изучение кинетики термической циклизации МЭПАК проводили при 160° методом ИК-спектроскопии по изменению оптической плотности полосы 728 см^{-1} [5]. Использовали образцы в виде пленок (3–5 мкм), отлитых на германевые пластинки из реакционных растворов полимера. Кинетику циклизации МЭФАК изучали в растворе в ДМФ при 145° по изменению оптической плотности раствора при 721 см^{-1} аналогично работе [6].

МЭФАК получали следующим образом. К взвеси 4,5 г ФАК в 130 мл воды добавляли при перемешивании 6 мл 25%-ного водного аммиака. Через полученный раствор в течение нескольких часов пропускали для удаления избытка аммиака аргон. Затем к раствору приливали 70 мл 7%-ного водного раствора AgNO_3 . Образовавшийся осадок серебряной соли ФАК отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме. К соли приливали 400 мл 7,5%-ного раствора иодистого метила в ацетоне и смесь перемешивали 6 час. Затем раствор фильтровали, выпаривали до объема 150 мл и выпаривали в воду. Полученный осадок МЭФАК сушили в вакууме. После перекристаллизации из смеси гексан – хлороформ (1:1 по объему) получали 3 г МЭФАК с т. пл. 110,5° (лит. данные 109–113° [4]).

МЭПАК получали поликонденсацией 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром. К раствору 0,001 моля диамина в 2,5 мл ДМАА добавляли 0,001 моля твердого дихлорангидрида при 0°. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при 0° и 3 часа при комнатной температуре. ПАК получали аналогично [5]. 2,5-Дикарбометокситерефталоилхлорид получали по методике [7], т. пл. 134–135°. ФАК получали, как в работе [6], т. пл. 170°. ДМФ и ДМАА сушили над CaH_2 и перегоняли в вакууме.

На рис. 1 представлена зависимость степени циклизации МЭФАК от времени в растворе в ДМФ при 145°. Очевиден S-образный характер кинетической кривой. При добавлении в реакционную систему 10% фталевой кислоты или ФАК наблюдается резкое замедление реакции на начальной стадии (рис. 1, кривая 1). В то же время добавки третичного амина (три-*n*-бутиламина) ускоряют реакцию, приводя к исчезновению медленной начальной стадии (рис. 1, кривые 4–6). На основании ингибирующего влияния кислот можно предположить, что S-образный характер кинетической кривой циклизации МЭФАК обусловлен наличием в нем примесей кислотного типа. Третичные амины, очевидно, оказывают не только катализитическое действие, что подтверждается возрастанием скорости реакции с повышением их концентрации, но и дезактивируют примесь кислоты, приводя к исчезновению индукционного периода реакции. Полученные данные показывают, что влияние карбоновых кислот на циклизацию МЭФАК и ФАК в растворе [6] носит противоположный характер.

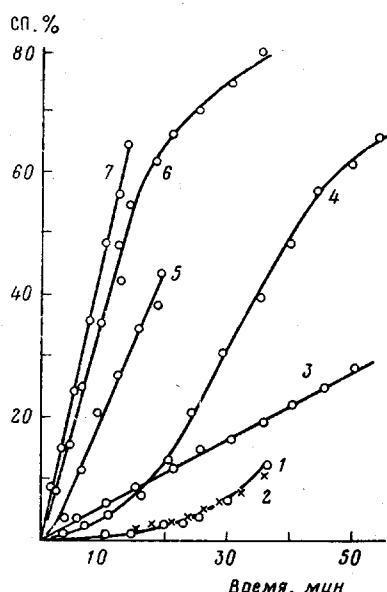


Рис. 1

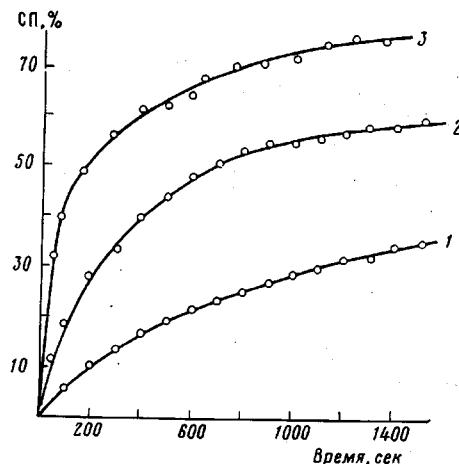


Рис. 2

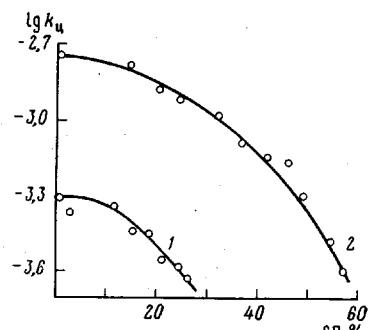


Рис. 3

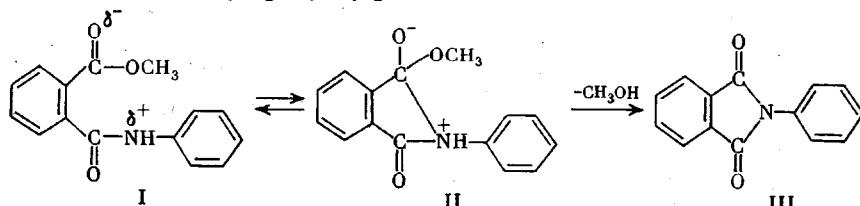
Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени при циклизации:

1, 2 — МЭФАК в присутствии 0,015 моль/л фталевой и N-фенилфталамидной кислот соответственно; 3 — ФАК, 4 — МЭФАК, 5—7 — МЭФАК в присутствии 0,0063, 0,0162 и 0,0326 моль/л три-n-бутиламина соответственно. Исходная концентрация МЭФАК и ФАК — 0,1500 моль/л; циклизация в растворе в ДМФ при 145°

Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени при циклизации: 1 — ПАК, 2 — МЭПАК, 3 — смеси МЭПАК и ПАК (содержание ПАК 13 вес.%) при 160°

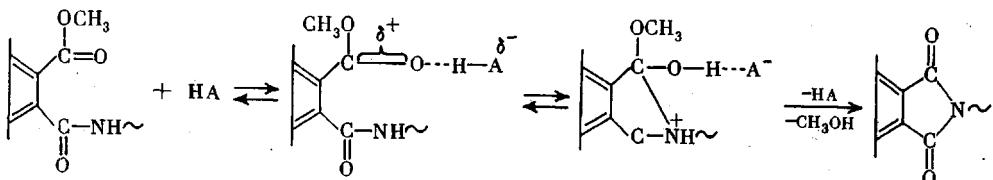
Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости циклизации $\lg k_{\text{ц}}$ (сек^{-1}) от степени превращения, полученная по данным рис. 2 для ПАК (1) и МЭПАК (2).

Известно, что бензанилид и его замещенные обладают определенными кислыми свойствами [8]. Причем электроноакцепторные заместители в кольце увеличивают кислотность, что, по-видимому, обусловлено внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием их с амидной связью. В результате такого взаимодействия становится возможным перенос электрона от амидной связи к сложноэфирной группе и образование промежуточного продукта II. Последующий внутримолекулярный перенос протона от амидной к сложноэфирной группе и элиминирование CH_3OH приводят к конечному продукту реакции (III)



Очевидно, что в этом процессе существенную роль может играть перенос протона и, следовательно, присутствие в растворе карбоновых кислот (pK_a , которых значительно ниже, чем замещенных бензанилида) может препятствовать диссоциации связи $N^+—H$, приводя к ингибированию реакции. В то же время каталитическое действие аминов, возможно, связано с тем, что они способствуют процессу переноса протона, повышая кислотную функцию связи $N^+—H$.

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения от времени для МЭПАК при 160° . В отличие от циклизации низкомолекулярного модельного соединения в растворе в случае полимера в твердой фазе не наблюдается индукционного периода и форма кинетической кривой является типичной для процессов превращения форполимеров в полигетероарилены [5] — константа скорости реакции сохраняет постоянное значение на начальной стадии процесса, а затем начинает уменьшаться (рис. 3). Значение константы скорости в начальный период процесса при 160° равно $0,1 \text{ мин}^{-1}$, что в ~ 250 раз превышает соответствующие значения, полученные в работах [1, 3]. Такое различие, по-видимому, нельзя объяснить влиянием растворителя на процесс циклизации, поскольку, по данным [1], константы скорости циклизации МЭПАК в присутствии и в отсутствие растворителя различаются лишь в ~ 4 раза. Возможно, причиной расхождения является то, что в нашей работе использовали пленки МЭПАК, полученные непосредственно из реакционных растворов полимеров и, следовательно, содержащие HCl. Можно предположить, что в твердой фазе кислоты не оказывают влияния на стадию внутримолекулярного переноса протона, а действуют в качестве катализатора. Это подтверждает кинетика циклизации смеси МЭПАК и ПАК — скорость циклизации заметно возрастает по сравнению с индивидуальным МЭПАК (рис. 2). Очевидно, при циклизации в твердой фазе проявляется общий кислотный катализ реакции нуклеофильного замещения, состоящий в активации карбонильной группы электрофильного реагента, т. е. сложноэфирной группы



Полученные данные указывают на возможность проведения процесса циклизации полиамидоэфиров в сравнительно мягких условиях.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, 71, 1559, 1968.
2. B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Высокомолек. соед., A13, 1190, 1971.
3. В. Б. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. К. Мелешко, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A17, 1764, 1975.
4. J. B. Lando, Polymer Preprints, 5, 579, 1964.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975.
6. С. В. Лавров, А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 1052, 1977.
7. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
8. Э. С. Петров, Э. Н. Телесов, С. Г. Тадевосян, Н. Н. Шелганова, А. И. Шагенштейн, А. Н. Праведников, Ж. органич. химии, 13, 568, 1977.