

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1980

УДК 541(64+127) : 542.954

**КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ СТРОЕНИЕМ
ДИАНГИДРИДНОЙ КОМПОНЕНТЫ**

**Лавров С. В., Таланкина О. Б., Воробьев В. Д.,
Изюмников А. Л., Кардаш И. Е., Праведников А. Н.**

Изучена кинетика циклизации ароматических полиамидокислот на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и различных диангидридов, а также модельных амидокислот, отличающихся строением исходного ангидрида. Показано, что при циклизации модельных соединений в растворе введение электроноакцепторных заместителей в ангидридную компоненту приводит к увеличению реакционной способности. В то же время в случае циклизации полиамидокислот в твердой фазе наблюдается тенденция к возрастанию реакционной способности амидокислотных звеньев с увеличением электронодонорных свойств мостиковых звеньев в диангидридной компоненте. Обнаружено, что карбоновые кислоты ускоряют реакцию циклизации полиамидокислот в твердой фазе. Рассмотрены возможные причины наблюдаемых эффектов.

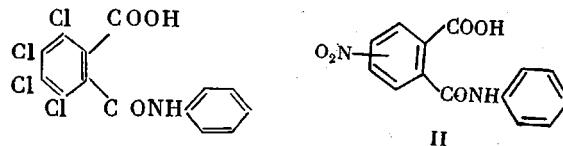
Ранее было показано, что изменение строения диаминного остатка в полипиромеллитамидокислотах оказывает влияние на кинетику их циклизации в полииимида по двум направлениям: изменением нуклеофильных свойств амидной связи и изменением гибкости полимерных цепей [1]. В настоящей работе эти исследования были продолжены на полиамидокислотах (ПАК), отличающихся строением диангидридной компоненты.

Кинетику циклизации модельных амидокислот – N-фенилтетрахлорфталамидной (I) и N-фенилнитрофталамидной (II) кислот изучали в растворе в ДМФ методом ИК-спектроскопии [2]. Кинетику циклизации ПАК изучали также методом ИК-спектроскопии [3], использовали пленки, отлитые на германиевых пластинках.

Для изучения кинетики циклизации I использовали реакционные растворы эквимольных смесей тетрахлорфталевого ангидрида и анилина, приготовленные непосредственно перед опытом. II получали реакцией 4-нитрофталевого ангидрида с анилином в хлороформе. После перекристаллизации из этанола II имел т. пл. 189°.

ПАК получали поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилового эфира с соответствующими диангидридами в растворе ДМФ. Были использованы диангидриды пиромеллитовой (III), 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (IV), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой (V), 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой (VI), 3,3',4,4'-азобензолтетракарбоновой (VII), 3,3',4,4'-дифенилсульфидтетракарбоновой (VIII) и 3,3',4,4'-дифенилдиметилсилантетракарбоновой (IX) кислот. Диангидриды очищали сублимацией, за исключением VII, который перекристаллизовывали из уксусного ангидрида. Температуры плавления: III – 286, IV – 220–221, V – 218, VI – 289, VII – 310–312, VIII – 196–198, IX – 178–180. 4,4'-диаминодифениловый эфир очищали сублимацией (т. пл. 191°); ДМФ сушили CaH_2 и перегоняли в вакууме; 4-нитрофталевый и тетрахлорфталевый ангидриды очищали сублимацией в вакууме, т. пл. соответственно 117 и 255°. Анилин сушили KOH и перегоняли в вакууме над цинковой пылью. Изофталевую кислоту перекристаллизовывали из воды, т. пл. 348°.

Для выяснения влияния химической природы заместителей в диангидридной компоненте была изучена кинетика циклизации модельных амидокислот в растворе в ДМФ (рис. 1)



Видно, что введение электроакцепторных заместителей в ангидридную компоненту заметно увеличивает скорость реакции. В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнению второго порядка [2] константы скорости циклизации исследованных соединений. Очевидно, что реакционная способность амидокислоты тем выше, чем больше ее кислотность (это следует из сравнения pK_2 соответствующих замещенных фталевых кислот). Вве-

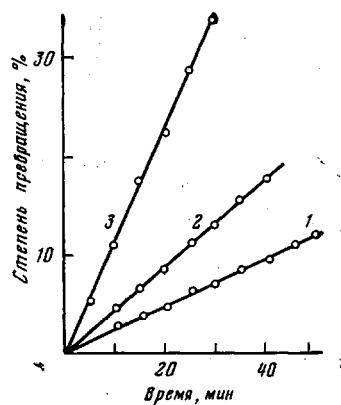


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени превращения модельных амидокислот во фталимиды от времени (ДМФ, 135°):

1 — N-фенилфталамидная кислота (исходная концентрация 0,15 моль/л), 2 — II (0,15 моль/л), 3 — I (0,10 моль/л)

Рис. 2. Зависимость степени циклизации ПАК на основе диангидридов III—IX (пленки отлиты из ДМФ, 160°) в полииамида от времени

Рис. 3. Зависимость степени превращения ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и III в полииамида от времени в присутствии изофталевой кислоты: 1 — без добавки, 2 — 10, 3 — 20 мол.% изофталевой кислоты (пленки отлиты из ДМФ, 160°)

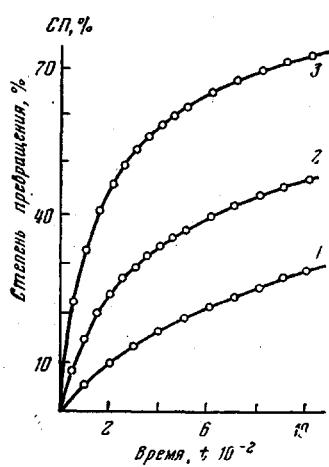


Рис. 3

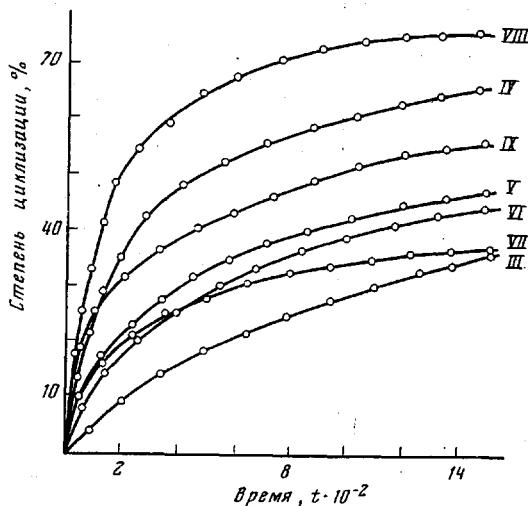


Рис. 2

дение электроакцепторных заместителей должно приводить к понижению нуклеофильных свойств амидной связи и повышению кислотных свойств карбоксильной группы. Наблюдаемое возрастание констант скоростей под влиянием электроакцепторных заместителей указывает на то, что их влияние на карбоксильную группу оказывает больший эффект в отношении реакционной способности, чем влияние на амидную группу. Таким образом, если эффект заместителей в аминной компоненте проявляется в основном во влиянии на нуклеофильные свойства амидной группы [1], то в случае ангидридной компоненты — на кислотные свойства карбоксильной группы амидокислотного звена.

На рис. 2 представлены кинетические кривые циклизации исследованных в работе ПАК. Они имеют типичный характер для циклизации форполимеров в полигетероарилены — при сравнительно небольших степенях превращения наблюдается заметное уменьшение скорости процесса. В табл. 2 приведены значения констант скоростей циклизации ПАК, рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых по уравнению

Таблица 1

Константы скорости циклизации $k_{\text{ц}}$ модельных амидокислот
в растворе в ДМФ при 135°

Амидокислота	pK_{a} , кислоты	$k_{\text{ц}}, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$
N-фенилфталамидная	Фталевая 5,00 *	0,0216
	4-нитрофталевая 3,98 *	0,0388
	Тетрахлорфталевая 2,94 **	0,2352

* Из работы [4]. ** Из работы [5].

Таблица 2

Константы скоростей циклизации ПАК с различным строением
диангидридной компоненты при 160°

Исходный диангидрид	Заместитель *			$k_{\text{ц}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
	структура	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	
III	-COOH	+0,36	+0,27	0,50
VI	-SO ₂ CH ₃	+0,65	+0,73	1,50
VII	-N=NC ₆ H ₅	-	+0,64	1,65
V	-COCH ₃	+0,31	+0,52	1,70
VIII	-SCH ₃	+0,14	+0,05	4,20
IX	-Si(CH ₃) ₃	-0,12	-0,07	3,15
IV	-OCH ₃	+0,12	-0,27	2,30

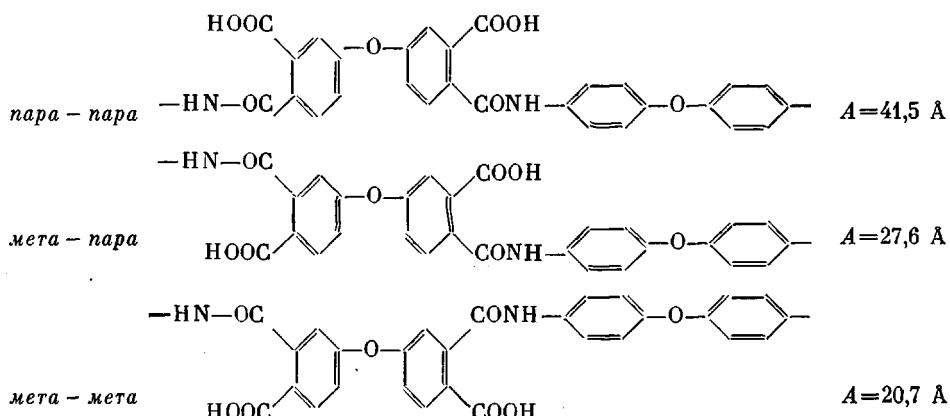
* σ -константы Гамметта взяты из работы [7].

первого порядка. Вопрос о порядке реакции имидизации ПАК представляется весьма сложным. По данным работы [6] порядок реакции меняется в ходе процесса от 2,2 до 3,2. В работе [1] нами на основании исследования кинетики циклизации модельных амидокислот в растворе был принят второй порядок реакции. Однако при этом не был учтен твердофазный характер реакции циклизации ПАК, при котором процессы диссоциации COOH-групп и, следовательно, специфический кислотный катализ маловероятны. Анализ кинетических данных циклизации ПАК не может дать однозначной информации о порядке реакции из-за резкого изменения скорости процесса уже при сравнительно невысоких степенях превращения (20–40%). Учитывая это, представляется целесообразным проводить сравнение реакционной способности ПАК по константам скоростей, рассчитанным по уравнению первого порядка.

На реакционную способность амидокислотных звеньев могут оказывать влияние химическое окружение, т. е. природа и положение заместителей (в частности, мостиковых звеньев в остатке диангидрида), гибкость полимерных цепей (поскольку реакция циклизации сопровождается изменением конфигурации цепи и, следовательно, ее перемещением), а также межмолекулярные водородные связи, в частности, между COOH-группами, обусловливающие общий кислотный катализ.

Для оценки влияния химического строения остатков диангидридов нами были использованы значения σ констант Гамметта для мостиковых звеньев. Из данных табл. 2 видно, что, во-первых, наименьшей реакционной способностью характеризуются ПАК на основе одноядерного диангидрида (III) и, во-вторых, при переходе от электроноакцепторных мостиковых звеньев ($-\text{SO}_2-$, $-\text{N}=\text{N}-$, CO) к электронодонорным ($-\text{S}-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, O) наблюдается некоторое возрастание реакционной способности.

Однако сделать однозначный вывод о характере влияния мостикового звена на реакционную способность ПАК не представляется возможным, поскольку природа мостикового звена может оказывать влияние и на изомерный состав ПАК и, следовательно, на гибкость полимерных цепей. Равновесная гибкость исследованных ПАК может быть охарактеризована величиной статистического сегмента A , поскольку степень заторможенности внутреннего вращения ароматических полиамидов невелика [8]. Нами были рассчитаны величины A по соотношению $A=3,5\bar{l}$ [8] (\bar{l} – средняя длина виртуальных связей в повторяющемся участке цепи ПАК) для ряда структур, отличающихся относительным расположением мостикового звена и амидной связи в повторяющемся звене полимера, например



Равновесная гибкость ПАК на основе III характеризуется значениями A для *пара*- и *мета*-расположения амидных звеньев соответственно 63 и $31,5 \text{ \AA}$, и исходя из значений σ -констант Гамметта для COOH-группы, можно ожидать достаточно большого содержания в полимере *пара*-изомерных звеньев.

Если исходить из электронного влияния мостиковых звеньев в молекуле диангидридов на изомерный состав, то можно ожидать, что электроноакцепторные заместители будут благоприятствовать обогащению полимера более жесткими *пара*-изомерными звеньями, а электронодонорные – наоборот. Это подтверждается данными по изомерному составу ряда модельных звеньев.

Если учесть, что при циклизации модельных амидокислот введение электроноакцепторных заместителей в ангидридную компоненту приводит к возрастанию их реакционной способности вследствие повышения кислотных свойств карбоксильной группы, то обратный характер влияния природы мостиковых звеньев в диангидридной компоненте ПАК может быть связан с уменьшением гибкости полимерных цепей, вследствие повышения содержания *пара*-изомерных звеньев. Этот вывод согласуется с тем фактом, что резкое замедление реакции циклизации, связанное с переходом полимера в застеклованное состояние [10], наблюдается при больших степенях циклизации в случае более реакционноспособных, т. е. более гибкоцепных ПАК.

Следует отметить, что при циклизации как в растворе [11], так и в твердой фазе добавки кислот приводят к ускорению реакции. В частности, нами было найдено, что добавки 10 и 20 мол.% изофталевой кислоты к ПАК на основе III вызывают существенное возрастание скорости реакции циклизации; при этом скорость реакции пропорциональна концентрации добавленной кислоты (рис. 3). Если исключить возможность диссоциации изофталевой кислоты в твердой фазе, тогда наблюдаемый эффект, очевидно, обусловлен общим или бифункциональным кислотным катализом. Отсюда следует, что межмолекулярные водородные связи между

СООН-группами ПАК также должны оказывать влияние на реакционную способность амидокислотных звеньев. При этом степень реализации таких связей может зависеть от гибкости полимерных цепей.

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

Поступила в редакцию
3 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лавров, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 2374, 1977.
2. С. В. Лавров, А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 1052, 1977.
3. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975.
4. N. G. Palaskar, D. V. Jahagirdar, D. D. Khanolkar, Indian J. Chem., 12, 197, 1974.
5. P. E. Wenger, L. Kapetanidis, Recueil trav. Chim., 79, 567, 1960.
6. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистратова, Н. А. Адрюса, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
7. H. H. Jaffe, Chem. Revs, 53, 191, 1953.
8. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
9. Т. Н. Спирина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1979.
10. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
11. А. Г. Чернова, Л. С. Бублик, Л. П. Родионов, А. В. Иванова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1975, № 3, 11.

KINETICS OF THE CYCLIZATION OF AROMATIC POLYAMIC ACIDS WITH DIFFERENT STRUCTURE OF DIANHYDRIDE COMPONENT

*Lavrov S. V., Talankina O. B., Vorob'yev V. D., Izyumnikov A. L.,
Kardash I. Ye., Pravednikov A. N.*

Summary

The kinetics of the cyclization of aromatic polyamic acids on the basis of 4,4'-diaminodiphenyl ester and various dianhydrides as well as of model amic acids with different structure of initial anhydride has been studied. It was shown that for the cyclization of model compounds in solution the introduction of electroacceptor substituents into the anhydride component led to enhancing of the reactivity. For the cyclization of polyamic acids in solid phase the reactivity of amic acid units was increased with an increase of electronodonor properties of bridge units in dianhydride component. The acceleration of the cyclization of polyamic acids in solid phase by carboxylic acids was found. The mechanism of the cyclization process is discussed.
