

УДК 541(64+127):547.562.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ  
ПОЛИИМИДОВ В РАСТВОРЕ ФЕНОЛА НА МОДЕЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЯХ**

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Умерзакова М. Б.

Кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием амино- и карбоксигрупп изучены кинетические закономерности реакции катализитического взаимодействия анилина с диангидридом трициклодекентетракарбоновой кислоты в растворе в *m*-крезоле. Определены константы скорости и энергии активации реакции ацилирования и имидизации. Показано, что катализатор  $\text{SnCl}_4$  ускоряет обе стадии процесса, однако в большей степени влияние катализатора оказывается на стадии ацилирования.

В последнее время в литературе появились сообщения [1–6] по исследованию кинетических закономерностей реакции образования полииimidов одностадийной высокотемпературной полициклоцендеснацией в высококипящем растворителе. В этом случае образование полииimidокислоты и ее превращение в конечный полииimid происходит в одном объеме без предварительного выделения форполимера. Применение метода микроракваметрии в динамическом режиме позволило авторам работ [1–6] определить кинетические параметры обоих процессов в отдельности.

В настоящей работе для изучения кинетики одностадийного высокотемпературного полиацилирования ароматических диаминов диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот применен метод кондуктометрического титрования аминогрупп и параллельного потенциометрического титрования карбоксильных групп на модельных соединениях.

Диангидрид трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дец-7-ен-3,4,9,10 тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и маленинового ангидрида (АБ)) многократно промывали горячим ацетоном. Затем диангидрид кипятили с уксусным ангидридом, осадок многократно промывали серным эфиром и сушили в вакууме при 100° до постоянного веса. Очищенный таким образом диангидрид возгоняли при 533 К и давлении  $8 \cdot 10^{-1}$  Па; т. пл. 624 К (по литературным данным [7], т. пл. 625 К).

Анилин растворяли в соляной кислоте и дважды перегоняли с водяным паром. После этого его выделяли подщелачиванием и снова перегоняли с водяным паром. Затем анилин отделяли от воды, осушали гранулированной щелочью и подвергали фракционной перегонке при пониженном давлении; т. кип. 345 К/1,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,5861 (по литературным данным [8]: т. кип. 457 К,  $n_D^{20}$  1,5863).

*m*-Крезол дважды перегоняли в токе аргона; т. кип. 473 К/92,5 кПа,  $n_D^{20}$  1,5435 (по литературным данным [8]: т. кип. 475 К/92,5 кПа,  $n_D^{20}$  1,5438).

Фенол дважды перегоняли в токе аргона; т. кип. 452 К/92,5 кПа,  $n_D^{41}$  1,5420 (по литературным данным [8]: т. кип. 454 К/92,5 кПа,  $n_D^{41}$  1,5418).

Хлорное олово марки ч. перегоняли с пятиокисью фосфора; отбирали фракцию, кипящую при 385 К/92,5 кПа (по литературным данным [9]: т. кип. 386 К/92,5 кПа).

Кинетические исследования проводили в реакторе, представляющем собой трехгорловую колбу емкостью 100 мл с двойной стенкой для циркуляции силиконового масла. Колба снабжена термометром, барботером для подачи аргона, боковым штуцером для внесения реагентов и отбора проб. Барботер снабжен воздушным холодильником, обогреваемым до 393 К. Перемещение реакционного раствора осуществляли с помощью механической мешалки.

В реакционную колбу, нагретую до требуемой температуры, приливали рассчитанное количество растворителя, диамина и катализатора, включали перемешивание, обогрев воздушного холодильника, пропускали инертный газ, скорость подачи которого регулировали редуктором [6]. После этого добавляли рассчитанный объем раствора диангидрида, нагретого до нужной температуры, и терmostатированный в течение 1 ч. Пробы отбирали в предварительно взвешенные и охлажденные колбы с 25 мл спирто-крезольной смеси. Навеску делили на две части и титровали амино- и

карбоксигруппы. Предварительными опытами было показано, что анилин, прогретый в феноле в атмосфере инертного газа при температуре кинетических исследований в течение 3 ч, отитровывался количественно.

Титрование карбоксильных групп проводили на потенциометре pH-340 со стеклянным и хлорсеребряным сравнительным электродами 0,1 н. спиртовым раствором KOH в абсолютном спирте при 298 К. Титрование аминогрупп проводили на кондуктометре OK-102/1 0,1 н. спиртовым раствором HCl в спирто-крезольной смеси состава 2 : 3 при 298 К.

По данным потенциометрического титрования находили концентрацию карбоксильных групп по известной методике [10].

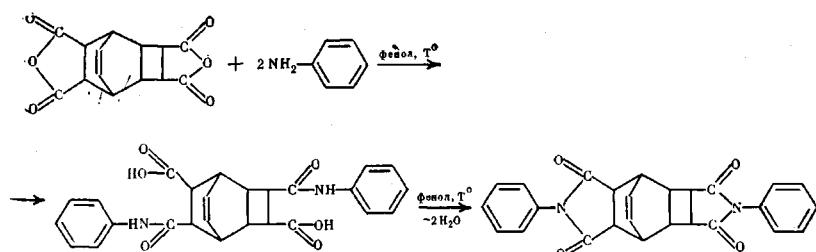
Степень завершенности реакции имидизации  $p$  находили по формуле  $p = (x_0 - x_t)/x_0$ , где  $x_0$  — максимальная концентрация карбоксильных групп, принятая за исходную, %;  $x_t$  — концентрация карбоксильных групп, соответствующая времени  $t$ , %.

По данным кондуктометрического титрования находили аминное число по формуле [11].

Степень превращения аминогрупп находили по формуле  $p = (N_0 - N_t)/N_0$ , где  $N_0$  — аминное число, соответствующее исходному амину;  $N_t$  — аминное число, соответствующее времени  $t$ .

Изучение кинетики проводили на примере взаимодействия диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и анилина, моделирующего ароматический диамин, в отсутствие катализатора и присутствии  $\text{SnCl}_4$  (1,5 мол. %) в растворе фенола. Выбор хлорного олова в качестве катализатора обусловлен тем, что, как было показано ранее [12, 13], этот катализатор наиболее активен в процессе образования полиимидов.

Схематично данный процесс можно представить в виде двух последовательных реакций



Исследование кинетики изучаемого процесса осуществляли при 343, 353, 363 и 373 К и концентрации мономеров 0,05 моль/л. Установлено, что обе стадии при данных условиях идут с достаточной скоростью.

На рис. 1, а приведены кривые зависимости уменьшения концентрации аминогрупп, выраженных в аминных числах, от времени в присутствии 1,5 мол. %  $\text{SnCl}_4$  (кривые 1—4) при 343, 353, 363 и 373 К и без катализатора (кривые 5, 6) при 343 и 363 К. Как видно из рисунка, при проведении реакции в присутствии  $\text{SnCl}_4$  скорость процесса ацилирования резко возрастает в сравнении с некatalитическим. Кинетические кривые каталитического и некatalитического процессов обсчитывали по уравнению реакции второго и третьего порядка. Найдено, что кинетические кривые спрямляются в координатах реакции второго порядка (рис. 1, б). По тангенсу угла наклона прямых рассчитаны константы скорости  $k_1$ , приведенные в таблице.

Кинетические параметры реакции АБ с анилином в отсутствие и присутствии катализатора в феноле

T, K	$k_1 \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_2 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_1 \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_2 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
	без катализатора	в присутствии $\text{SnCl}_4$		
343	1,45	0,16	6,00	0,23
353	1,80	0,26	7,53	0,37
363	2,41	0,42	9,62	0,57
373	3,30	0,69	11,75	0,91
E, кДж/моль	30±1	52±1	20±1	46±1

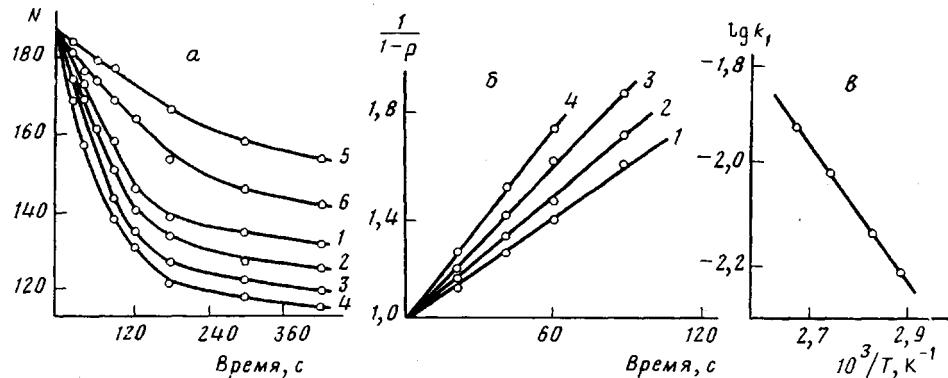


Рис. 1. Кинетические кривые реакции анилирования анилина аддуктом бензола в растворе фенола при 343 (1, 5), 353 (2), 363 (3, 6) и 373 К (4) в присутствии  $\text{SnCl}_4$  (1–4) и без катализатора (5, 6): *а* – зависимость аминного числа от продолжительности реакции; *б* – линейные анаморфозы кинетических кривых ( $p$  – завершенность реакции); *в* – зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

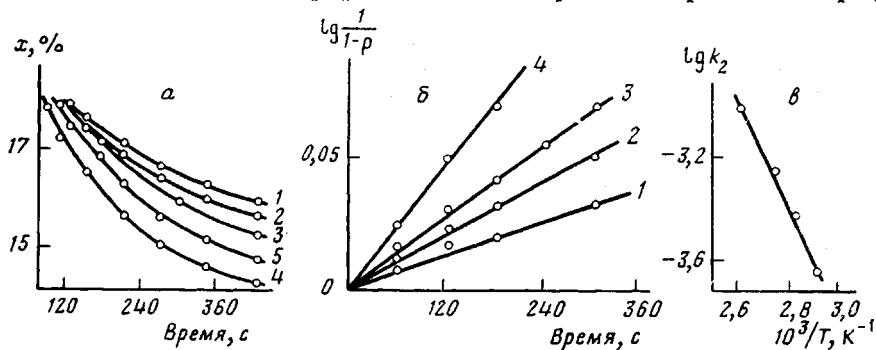


Рис. 2. Кинетические кривые реакции имидизации амидокислоты на основе АБ и анилина в растворе фенола при 343 (1), 353 (2), 363 (3) и 373 К (4, 5) в присутствии  $\text{SnCl}_4$  (1–4) и без катализатора (5): *а* – зависимость концентрации COOH-групп от продолжительности реакции; *б* – линейные анаморфозы кинетических кривых; *в* – зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Из сравнения значений констант скорости процесса следует, что скорость катализитического процесса увеличивается по сравнению с некатализитическим в ~4 раза. Энергию активации рассчитывали, исходя из зависимости  $\lg k_1$  от  $1/T$  (рис. 1, *в*). Ее значение равно 20 кДж/моль (таблица), т. е. энергия активации в присутствии катализатора уменьшается на 10 кДж/моль по сравнению с некатализитическим процессом.

О ходе имидизации судили по изменению концентрации карбоксильных групп методом неводного потенциометрического титрования.

Кинетические кривые реакции имидизации амидокислоты на основе АБ и анилина приведены на рис. 2. Из рис. 2, *а*, где представлены кривые изменения концентрации карбоксильных групп от времени без катализатора (кривая 5) и в присутствии 1,5 мол.%  $\text{SnCl}_4$  (кривые 1–4), видно, что введение катализатора в реакционную смесь ускоряет процесс. Полученные кинетические кривые обсчитаны по уравнению реакции первого и второго порядков. Спрямление кинетических кривых наблюдается в координатах реакции первого порядка. Линейные анаморфозы кинетических кривых представлены на рис. 2, *б*, по тангенсу угла наклона которых рассчитаны константы скорости  $k_2$  катализитической реакции (таблица). Из сравнения значений констант скорости реакции следует, что введение хлорного олова при всех исследованных температурах ускоряет процесс имидизации в среднем в 1,4 раза. Энергия активации катализитического процесса рассчитана по тангенсу угла наклона прямой, построенной в аррениусовских координатах (рис. 2, *в*). Значение энергии активации катализитической реакции (таблица) ниже по сравнению с энергией активации некатализитического процесса на 6 кДж/моль.

Таким образом, на примере взаимодействия диангидрида трициклоценитетракарбоновой кислоты и анилина установлено, что катализатор в большей степени влияет на процесс ацилирования, нежели внутримолекулярной циклизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 4, с. 824.
2. Vygodski Ja. S., Geraschenko Z. V., Vinogradova S. V. Preprint of International Symp. Makromolekul Helsinki, 1972, v. 2, sec. 1, p. 889.
3. Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, № 2, с. 285.
4. Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Радченко С. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 678.
5. Зайнуллина А. Ш., Кудайкулова С. К., Неталиева К. Д., Бойко Г. И. Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по катализитическим реакциям. Алма-Ата, 1983, ч. 2, с. 174.
6. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 294.
7. Жубанов Б. А., Рафиков С. Р., Алмабеков О. А., Деревянченко В. П. Изв. АН КазССР Сер. хим., 1968, № 6, с. 51.
8. Вайбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Справочник химика. М.: Химия, 1966, т. 2.
10. Горопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 120.
11. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокополимерных соединений. М.: Госхимиздат, 1959, с. 28.
12. Бойко Г. И., Умерзакова М. Б., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 41.
13. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Умерзакова М. Б. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 42.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
29.VI.1984

#### STUDY OF KINETICS OF FORMATION OF ALICYCLIC POLYIMIDES IN PHENOL SOLUTION FOR MODEL COMPOUNDS

Zhubanov B. A., Boiko G. I., Umerzakova M. B.

#### Summary

The kinetic regularities of the catalytic interaction of aniline with tricyclodecene-tetracarboxylic dianhydride in *m*-cresol solution have been studied by conductometric and potentiometric titration of amino- and carboxy-groups. The rate constants and activation energies of acylation and imidization reactions were found. The SnCl<sub>4</sub> catalyst was shown to accelerate both stages of the process, but especially the stage of acylation.