

УДК 541(64+127):542.954

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ И ДИАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 1999 г. И. А. Новаков*, Б. С. Орлинсон*, О. А. Кузнецов*, Р. В. Брунилин*, И. О. Кулаго*, А. И. Павлючко**, З. М. Сабиров***, В. Н. Уразбаев***, Ю. Б. Монаков***

* Волгоградский государственный технический университет
400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

** Волгоградский государственный педагогический университет
400066 Волгоград, пр. Ленина, 29

*** Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 02.02.98 г.

Принята в печать 17.03.98 г.

Проведены кинетические исследования одностадийного высокотемпературного синтеза полииимидов в растворе на основе несимметричных адамантансодержащих диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот методом электрометрического титрования выделяющейся реакционной воды реагентом Фишера. Выявлены некоторые закономерности влияния химического строения исходных диаминов, их основности, распределения зарядов на аминогруппах, величин энергии диссоциации связей NH на их реакционную способность; показана возможность прогнозирования последней с использованием в ряде случаев только расчетных методов.

Одним из широко применяемых методов синтеза ПИ является одностадийная высокотемпературная полициклизация в растворе [1, 2], которая протекает через стадию образования полииамидокислоты с последующей ее циклодегидратацией [3]. Впервые кинетические исследования подобного типа реакций были описаны в работе [4]. Несомненным достоинством этого метода является возможность расчета кинетических параметров одновременно как по первой, так и по второй стадии процесса. В основе метода лежит электрометрическое титрование в динамическом режиме воды, выделяющейся в условиях синтеза ПИ высокотемпературной полициклизацией в растворе, реагентом Фишера. На основании проведенного теоретического анализа процесса одностадийного синтеза полииимидов в растворе авторы работы [5] вывели уравнение

$$x = a_0^2 k_1 \left[\frac{t}{a_0 k_1 + 1} - \frac{1}{k_2 (a_0 k_1 t + 1)^2} - \frac{1}{k_2} e^{-k_2} \right], \quad (1)$$

где x – концентрация выделяющейся воды (моль/л), a_0 – начальная концентрация исходных компонентов (моль/л), t – продолжительность реакции (с), k_1 – константа скорости образования полииамидокислоты (л/моль с), k_2 – константа скорости дегидроциклизации полииамидокислоты (с^{-1}).

В условиях, рассматриваемых в настоящей работе, когда наблюдается спрямление кинетичес-

ких кривых в координатах $x/a_0(a_0 - x) - t$, значения k_1 определяются как тангенс угла наклона линейных аноморфоз этих кинетических кривых, а отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат, равняется отношению k_1/k_2 , кинетическое уравнение (1) принимает вид [5]

$$\frac{x}{a_0(a_0 - x)} = k_1 t - \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{1}{1 + a_0 k_1 / k_2 (a_0 k_1 t + 1)} \right] \quad (2)$$

Ранее было показано [6, 7], что использование в качестве растворителей для таких кинетических исследований нитробензола или крезолов обеспечивает достаточно быстрое удаление образующейся реакционной воды при температурах выше 170°C, при этом воспроизводимость получаемых кинетических параметров (в зависимости от реакционной способности реагентов) составляет 2–10%.

Цель настоящего исследования – изучение кинетики одностадийного синтеза в растворе полииимидов на основе несимметричных адамантансодержащих диаминов: 1-аминоэтил-3-амино-метиладамантана (I), 1-аминоэтил-3-аминометил-5,7-диметиладамантана (II), 1-амино-3-(4'-аминофенил)адамантана (III), 1-аминометил-3-(4'-аминофенил)адамантана (IV), 1-аминоэтил-3-(4'-аминофенил)адамантана (V), а для сравнения – 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана (VI) и диангидридов 3,4,3',4'-тетракарбоксидафенилоксида (ДФО) или 3,4,3',4'-тетракарбокси-1,1'-дифенила (ДФ).

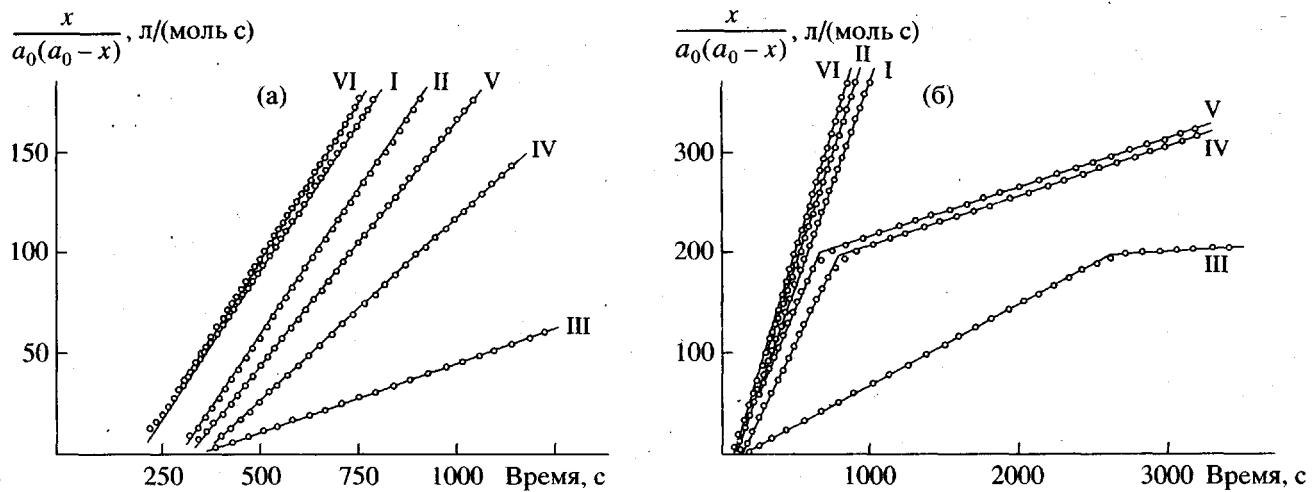


Рис. 1. Линейные анаморфозы кинетических кривых взаимодействия несимметричных адамантансодержащих диаминов с диангидридом ДФО в *m*-крезоле при 180°C (а) и в нитробензоле при 200°C (б).

На рис. 1а представлены линейные анаморфозы кинетических кривых образования полиимидов на основе несимметричных адамантансодержащих диаминов и диангидридов ДФО или ДФ в *m*-крезоле при 180°C. При проведении этой реакции в *m*-крезоле на линейных анаморфозах кинетических кривых не удается обнаружить перегиба, характеризующего факт изменения скорости взаимодействия по менее реакционноспособной аминогруппе адамантиленароматических диаминов III, IV и V. По-видимому, при осуществлении процесса в *m*-крезоле, когда скорость образования и выделения реакционной воды очень незначительна (находится на уровне фона, создаваемого газом-носителем в холостом опыте), вычленить взаимодействие по аминогруппам не удается. В нитробензоле, как было показано ранее [6], реакционная способность симметричных адамантансодержащих диаминов в 1.3–2.9 раза выше, чем в

m-крезоле. На линейных анаморфозах кинетических кривых, при проведении этой реакции в нитробензоле (рис. 1б) для адамантиленароматических диаминов в области 50%-ной конверсии наблюдается характерный излом, свидетельствующий об изменении константы скорости реакции по низкоосновной ароматической аминогруппе адамантиленароматических диаминов III, IV и V. Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет отметить, что в порядке понижения реакционной способности исследуемые диамины можно расположить в следующий ряд: IV > I > II > V > IV > III. Более высокая реакционная способность характерна для адамантиленалифатических диаминов I, II и VI. Судя по величинам констант скорости реакции k_1 , аминоэтильные группировки адамантансодержащих диаминов более реакционноспособны в сравнении с аминометильными группировками (например, для диаминов V и IV они со-

Таблица 1. Константа скорости образования полиимидов на основе диангидридов ДФО и несимметричных адамантансодержащих диаминов*

| Диамин* | $k_1 \times 10^2$, л/моль с | $k_2 \times 10^3$, с ⁻¹ | $k_1 \times 10^2$, л/моль с | $k'_1 \times 10^2$, л/моль с | $k^2 \times 10^3$, с ⁻¹ |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| | в <i>m</i> -крезоле при 180°C | | в нитробензоле при 200°C | | |
| I | 32.9 | 4.70 | 46.2 | — | 9.84 |
| II | 29.5 | 3.12 | 41.3 | — | 9.80 |
| III | 6.9 | 2.60 | 8.1 | 0.82 | 5.94 |
| IV | 18.5 | 2.64 | 29.6 | 4.86 | 7.42 |
| V | 26.0 | 2.69 | 36.5 | 4.92 | 9.90 |
| VI** | 35.3 | 4.70 | 47.3 | — | 11.00 |

Примечание. k'_1 – константа скорости образования полиамидокислоты с участием низкоосновной аминогруппы диамина.

* Для диаминов IV и V изучена также кинетика реакции с диангидридом ДФ; в *m*-крезоле при 180°C $k_1 = 23.5$ л/моль с, $k_2 = 3.02$ с⁻¹; $k_1 = 28.5$ л/моль с, $k_2 = 3.22$ с⁻¹ соответственно.

** Приведен для сравнения.

ставляют соответственно 0.260 и 0.185 л/моль с, табл. 1), что согласуется со значениями pK_a и величинами отрицательных зарядов на атомах азота $-q_N$ этих диаминов (табл. 2). Несколько большее значение констант скорости образования полиимидов на основе адамантансодержащих диаминов и диангидрида ДФ в сравнении с результатами, полученными при использовании в аналогичных процессах диангидрида ДФО (табл. 1), очевидно, обусловлены повышенным сродством к электрону диангидрида ДФ ($E_a = 1.38$ эВ) в сравнении с диангидридом ДФО ($E_a = 1.30$ эВ) [3].

В табл. 2 также представлены величины энергий диссоциации NH-связей D_e , рассчитанные на основе значений частот валентных и деформационных колебаний этих связей в ИК-спектрах диаминов. Сопоставление приведенных величин с константами скорости образования полиимидов позволяет отметить, что для большинства изучаемых адамантансодержащих диаминов повышение их реакционной способности коррелирует с понижением величины энергии диссоциации NH-связей.

На рис. 2а представлена зависимость pK_{a_1} адамантансодержащих диаминов от $-\ln k_1$ их взаимодействия с диангидридом ДФО в *m*-крезоле и в нитробензоле, которая, за исключением диамина III, незначительно отклоняется от линейной. Такое положение может свидетельствовать о том, что при синтезе полиимидов методом высокотемпературной полициклизации в растворе побочный процесс солеобразования, характерный для низкотемпературного синтеза [8], в данных условиях практически не протекает. Выпадение из общих закономерностей диамина III, имеющего в своей структуре одну из аминогрупп, непосредственно связанную с ядром адамантана, по-видимому, обусловлено значительными стерическими препятствиями, создаваемыми объемным фрагментом адамантана для атаки реагентом такой аминогруппы. Аналогичные закономерности наблюдаются при построении зависимости $-\ln k_1$ от величин энергий диссоциации D_e NH-связей более высокоосновных аминогрупп в исходных адамантансодержащих диаминах (рис. 2б).

Сопоставление констант скорости дегидроциклизации ПАК (k_2) с величинами pK_a адамантансодержащих диаминов и с величинами зарядов на атомах азота аминогрупп q_N , с энергиями диссоциации NH-связей D_e позволяет отметить, что наблюдается некоторое повышение реакционной способности диаминов ряда адамантана с увеличением их pK_a , $-q_N$ и уменьшением D_e (табл. 1 и 2). Однако указанная зависимость не носит линейного характера. Возможно, это связано с вкладом процессов образования оптимальных для дегидратации конформаций амидокислотных фрагментов ПАК (групп NH и COOH).

Построение зависимости $-\lg k_1$ от обратной температуры синтеза полиимидов на основе диан-

Таблица 2. Показатели основности (pK_a) несимметричных диаминов ряда адамантана в нитрометане, электронных зарядов на атомах азота (q_N) и энергии диссоциации NH-связей (D_e)

| Диамин | $-q_N^*$ | pK_{a_1} | pK_{a_2} | D_e^{**} , кДж/моль | |
|--------|-------------|------------|------------|-----------------------|----------|
| | | | | D_{e1} | D_{e2} |
| I | 0.350/0.348 | 17.47 | 16.29 | 505.6 | 511.8 |
| II | 0.350/0.348 | 17.07 | 15.91 | 506.0 | 517.2 |
| III | 0.330/0.326 | 15.92 | 9.17 | 503.8 | 533.0 |
| IV | 0.348/0.325 | 16.16 | 9.59 | 516.1 | 542.1 |
| V | 0.350/0.325 | 16.73 | 9.97 | 510.0 | 539.4 |
| VI | 0.350/0.350 | 17.88 | 16.50 | 508.0 | 508.0 |

* В числителе – для более основной аминогруппы, в знаменателе – для менее основной аминогруппы.

** D_1 – для более основной аминогруппы; D_2 – для менее основной аминогруппы.

гидрида ДФО и адамантленароматических диаминов IV или V показало, что она подчиняется уравнению Аррениуса. Это позволило вычислить величины энергий активации и предэкспонент

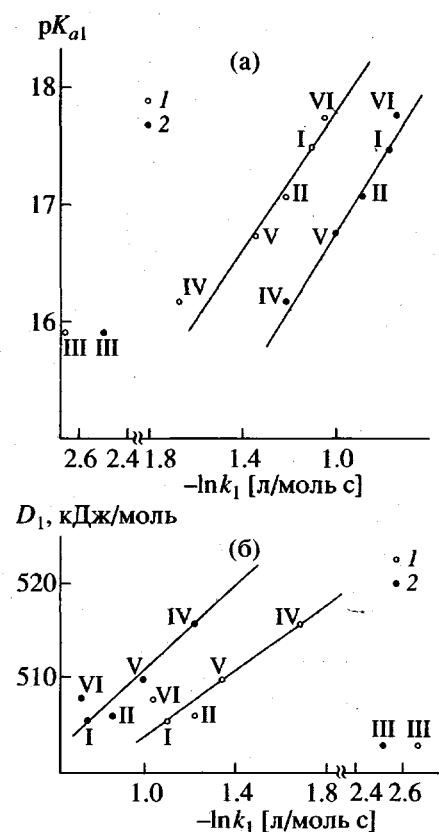


Рис. 2. Зависимость основности (а) и энергии диссоциации NH-связей (б) несимметричных адамантансодержащих диаминов от отрицательного логарифма константы скорости образования полиимидов при их взаимодействии с диангидридом ДФО в *m*-крезоле при 180°C (1) и в нитробензоле при 200°C (2).

данных процессов ($E_{IV} = 45.70$ кДж/моль, $A_{IV} = 34.6 \times 10^5$ л/моль с; $E_V = 39.20$ кДж/моль, $A_V = 8.7$ л/моль с).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные адамантансодержащие диамины I, II и VI получали восстановлением динитрилов соответствующих дикарбоновых кислот по аналогии с методикой [9]; диамины II, IV, V – по методике [10]. Диандидриды ДФО и ДФ квалификации ч. очищали сублимацией в вакууме. Растворители *m*-крезол и нитробензол квалификации ч. перегоняли и сушили под молекулярными ситами Тур 4 Å.

Кинетические исследования проводили в соответствии с методикой [4, 6, 7]; концентрация исходных реагентов 0.005 моль/л.

Величину pK_a диаминов определяли методом потенциометрического титрования в нитрометане хлорной кислотой в соответствии с методикой [11]. Нитрометан квалификации ч. сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли с дефлегмататором. Хлорную кислоту применяли квалификации х. ч.

Энергию диссоциации связей NH расчитывали с помощью программ комплекса, описанного в работе [12].

Расчеты электронного и геометрического строения адамантансодержащих диаминов проводили методом AM1 с полной оптимизацией их геометрии [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Коршак В.В., Выгодский Я.С. А. с. 215493 СССР // Б. И. 1968. № 13. С. 80.
2. Коршак В.В., Новиков С.С., Виноградова С.В., Хардин А.П., Выгодский Я.С., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Радченко С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 248.

3. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1983.
4. Виноградова С.В., Геращенко З.В., Выгодский Я.С., Шерман Ф.Б., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 4. С. 821.
5. Геращенко З.В., Выгодский Я.С., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Папков В.С., Виноградова С.В., Дащевский В.Г., Климова В.А., Шерман Ф.Б., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1718.
6. 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.
7. Шерман Ф.Б., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Золотарева В.Ф. Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. Волгоград: Изд-во Волгоградского политехн. ин-та, 1981. С. 73.
8. Новаков И.А., Орлинсон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1209.
9. Новиков С.С., Хардин А.П., Радченко С.С., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Блинов В.Ф., Горелов В.И., Замах В.П. А. с. 682507 СССР // Б. И. 1979. № 32. С. 85.
10. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Симакова Т.Ю. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград: Изд-во Волгоградского гос. техн. ун-та, 1994. С. 30.
11. Королев Б.А., Степанов Б.И. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1968. Т. 11. № 10. С. 1193.
12. Павлючко А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 3. С. 474.
13. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.

Kinetics of the Single-Stage Synthesis of Polyimides Based on Unsymmetrical Adamantane-containing Diamines and Dianhydrides of Aromatic Tetracarboxylic Acids

I. A. Novakov*, B. S. Orlinson*, O. A. Kuznechikov*, R. V. Brunilin*,
I. O. Kulago*, A. I. Pavlyuchko**, Z. M. Sabirov***, V. N. Urazbaev***, and Yu. B. Monakov***

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400066 Russia

**Volgograd State Pedagogical University,
pr. Lenina 29, Volgograd, 400066 Russia

***Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—The kinetics of the single stage high-temperature solution synthesis of polyimides derived from unsymmetrical adamantine-containing diamines and dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids by potentiometric titration of the released reaction water with Fisher reagent was studied. The effects of the chemical structure of the initial diamines, their basicity, charge distribution on amino groups, and the dissociation energies of NH bonds on the reactivity of the initial diamines are also revealed. It is shown that in some cases reactivity can be predicted by pure calculations.