

УДК 541(64+127):542.954: 547.581.2

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ В РАСПЛАВЕ В БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ: КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ЦИКЛИЗАЦИИ¹

© 2007 г. А. А. Кузнецов, А. Ю. Цегельская, П. В. Бузин

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова

Российской академии наук

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.

Принята в печать 26.06.2007 г.

Изучена кинетика реакций ацилирования сильно различающихся по основности ароматических и алифатических диаминов фталевым ангидридом в среде ледяной уксусной кислоты в диапазоне 16–70°C, а также имидизации соответствующих бис-*o*-карбоксиамидов в уксусной кислоте при 140°C. Исследованные реакции являются модельными соответственно для стадии поликонденсации и стадии внутримолекулярной циклизации в процессе высокотемпературного каталитического синтеза полииimidов в расплаве в бензойной кислоте. Установлено, что стадия ацилирования аминогруппы в уксусной кислоте протекает как обратимая реакция, причем имеет место катализ кислой средой. Определены кинетические и термодинамические параметры указанных модельных реакций и влияние на них химического строения диаминов. На основании анализа экспериментальных данных для модельных реакций сделан вывод о том, что при образовании полииimidов в среде бензойной кислоты общая скорость процесса контролируется скоростью стадии внутримолекулярной циклизации. Поскольку реакция циклизации сравнительно мало чувствительна к изменению структуры исходных диаминов, находит объяснение тот экспериментальный факт, что высокомолекулярные полииimidы в этих условиях могут быть получены со сравнимыми скоростями как из высокоосновных, так и из низкоосновных диаминов.

Известно, что скорость низкотемпературной (20°C) поликонденсации ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в амидных растворителях сильно зависит от основности аминогрупп в молекуле диамина [1–3]. Так, в ряду мостиковых ароматических диаминов изменение значений pK_a аминогруппы от 5.5 до 2.5 при замене центрального заместителя –O– на $-\text{SO}_2-$ приводит к снижению константы скорости ацилирования более чем на 2.5 десятичных порядка [1]. Кроме того, в случае низкоосновных диаминов, например некоторых фторсодержащих ароматических диаминов, из-за обратимого характера поликонденсации и низких значений константы равновесия могут быть получены по-

лиамидокислоты (ПАК) с низкой степенью полимеризации [4]. Поэтому двухстадийный метод, включающий низкотемпературную поликонденсацию и термическую циклизацию, применяют главным образом для получения ПИ из умеренно основных ароматических диаминов, таких как 4,4'-диаминодифенилоксид, 4,4'-диаминодифенилметан и т.п.

В ряде работ для синтеза ПИ на основе низкоосновных диаминов применен метод “одностадийной” высокотемпературной полициклоконденсации в высококипящих растворителях при 150–210°C в условиях, когда одновременно с поликонденсацией протекает реакция циклизации ПАК и происходит удаление воды. Так, например, ПИ на основе 2,2'-бис-(трифторметил)бензидина с характеристической вязкостью до 4.9 дL/g синтезированы авторами работы [4] одностадийным методом в кипящем *m*-крезоле при 200°C. При получении ПИ в одну стадию в качестве ре-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32998).

E-mail: Kuznets@ispn.ru (Кузнецов Александр Алексеевич).

акционной среды применяют также нитробензол, хлорфенол, дихлорбензол при 150–210°C [5, 6]. Одностадийная высокотемпературная поликонденсация в *m*-крезоле успешно использована также для получения ПИ из алифатических диаминов [7]. Процесс синтеза ПИ в нитробензоле значительно ускоряется в присутствии небольших количеств бензойной кислоты (БК), которая является катализатором стадии поликонденсации [8].

Удобной и нетоксичной катализитической средой для полициклоконденсации диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот является расплав 100%-ной БК при 140–150°C [9–11]. При этом полностью циклизованные высокомолекулярные ПИ с логарифмической вязкостью 0.4–1.0 дL/g были получены за 1.5 ч в гомогенном режиме как из высокоосновных алифатических, так и из умеренно основных (4,4'-диаминодифенилоксид) и низкоосновных (4,4'-диаминодифенилсульфон) диаминов. Это означает, что в данных условиях химическое строение и основность исходных диаминов сравнительно слабо влияют на общую

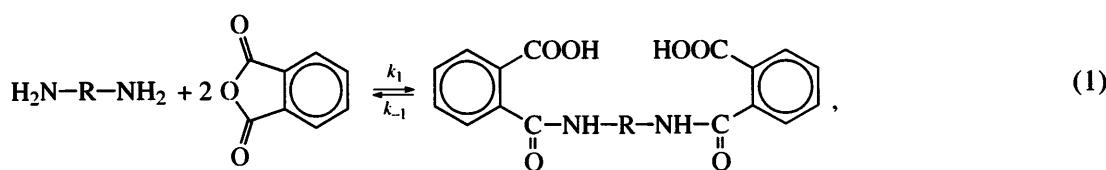
скорость образования полимера, что принципиально отличает этот процесс от низкотемпературной поликонденсации диаминов и диангидридов в амидных растворителях.

Цель настоящей работы – получение кинетических данных, характеризующих константы скоростей отдельных стадий образования ПИ из алифатических и ароматических диаминов в расплаве БК, а также выяснение влияния взаимодействия диаминов с реакционной средой на кинетику поликонденсации.

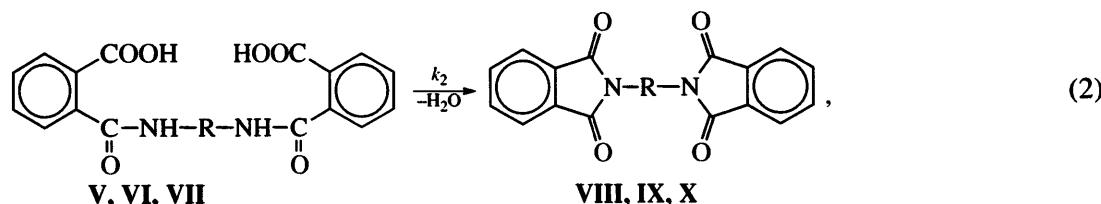
Для достижения указанной цели в работе исследована кинетика следующих двух реакций, моделирующих соответственно стадию поликонденсации (1) и циклизации промежуточно образующейся ПАК при синтезе в расплаве БК (2).

1. Ацилирование фталевым ангидридом (**ФА**) диаминов I–IV в растворе в ледяной уксусной кислоте (**AcOH**) (1).

2. Имидизация *bis*-*o*-карбоксифталамидов V, VI, VII – продуктов ацилирования диаминов I, III, IV в растворе в ледяной **AcOH** (2).



где R = , X = O (I), CH₂ (II), SO₂ (III) или R = -(CH₂)₆– (IV).



где R = , X = -O- (4,4'-*bis*-(фталамидо)дифенилоксид (V) 4,4'-*bis*-(фталимидо)дифенилсульфон (VIII)); X = -SO₂- (4,4'-*bis*-(фталамидо)дифенилсульфон (VI) и 4,4'-*bis*-(фталимидо)дифенилсульфон (IX)); R = -(CH₂)₆– (1,6-*bis*-(фталамидо)гексан (VII) и 1,6-*bis*-(фталимидо)гексан (X)).

Выбор ледяной **AcOH** в качестве среды для проведения модельных реакций связан с тем, что по ряду свойств она близка к БК. И та, и другая являются слабыми кислотами с показателями pK_a (в воде) 4.7 и 4.2 для **AcOH** и БК; и для той, и для другой характерна высокая катализическая активность в реакции ацилирования аминов [8, 12]. В то же время в обычных условиях **AcOH** нахо-

дится в жидком состоянии, в отличие от БК. Это дает возможность изучать кинетику ацилирования при температуре ниже 100°C, когда она не осложнена реакцией имидизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Диаминодифениловый эфир (I), технический продукт (Россия), очищали сублимацией в вакууме, $T_{пл} = 190^{\circ}\text{C}$.

1,4-Диаминодифенилметан (II), технический продукт (Россия), очищали перекристаллизацией из этилового спирта с последующей сублимацией в вакууме, $T_{пл} = 93^{\circ}\text{C}$.

1,4-Диаминодифенилсульфон (III), технический продукт (Россия), очищали перекристаллизацией из этилового спирта с последующей сублимацией в вакууме, $T_{пл} = 175^{\circ}\text{C}$.

1,6-Диаминогексан (IV), "Aldrich", перегоняли в вакууме, $T_{пл} = 44^{\circ}\text{C}$.

Фталевый ангидрид очищали сублимацией в вакууме, $T_{пл} = 131^{\circ}\text{C}$.

Ледянную уксусную кислоту (х.ч.) очищали вымораживанием, $T_{пл} = 16^{\circ}\text{C}$.

Бензойную кислоту (ч. д. а.) перекристаллизовывали из смеси этанол–вода и сушили в вакууме. $T_{пл} = 122^{\circ}\text{C}$.

Бис-*o*-карбоксиамиды V и VI получали взаимодействием диаминов I и III с ФА в ледяной AcOH. Растворы ФА и диамина (0.1 моль/л по аминогруппам) в AcOHсливали и перемешивали в течение 20 мин при 50°C. Избыток ФА составлял 100 мол. %. Выпавший бис-*o*-карбоксиамид отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Для получения бис-*o*-карбоксиамида VII к раствору ФА в диметилацетамиде приливали раствор диамина IV в DMAA с концентрацией 0.2 моль/л, реакционную смесь перемешивали 1 ч при 20°C. Избыток ФА составлял 5 мол. %. Реакционную смесь выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в вакууме.

4,4'-Бис-(фталамидо)дифенилоксид V.

Найдено, %: C 68.95; H 3.8; N 5.85.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$

вычислено, %: C 67.73; H 4.07; N 5.64.

ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 3357, 1690–1620, 1238).

4,4'-Бис-(фталамидо)дифенилсульфон VI.

Найдено, %: C 62.1; H 3.5; N 4.90.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$

вычислено, %: C 61.75; H 3.71; N 5.14.

ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 3350, 1690–1620, 1150.

1,6-Бис-(фталамидо)гексан VII.

Найдено, %: C 64.4; H 4.9; N 7.2.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$

вычислено, %: C 64.03; H 5.87; N 6.83.

ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 3303, 2931, 1729, 1600, 1253.

Бисимиды VIII, IX и X синтезировали из ФА и соответствующего диамина в расплаве БК при 140°C в течение 60 мин при перемешивании в среде аргона. Содержимое колбы охлаждали. Продукт отделяли от БК промывкой твердой реакционной смеси диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из хлороформа. Для VIII: $T_{пл} = 298^{\circ}\text{C}$; ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 1780, 1714, 1500, 1238, 1370, 720. Для IX: $T_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$; ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 1780, 1714, 1500, 1160, 1370, 740. Для X: $T_{пл} = 177^{\circ}\text{C}$; ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 2931, 1776, 1725, 1396, 720.

За кинетикой модельной реакции (1) ацилирования диаминов I–IV фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH следили по изменению текущей концентрации аминогрупп, которую определяли в ходе потенциометрического титрования реакционной смеси раствором хлорной кислоты (0.09 или 0.02 N) в ледяной AcOH по методике [13]. В кинетических экспериментах исходная концентрация ФА, а также концентрация аминогрупп в AcOH составляла от 30 до 5 ммоль/л в зависимости от реакционной способности диамина. Использовали автоматический титратор "Аквилон", модель ТА-02. Измерения проводили в диапазоне 16–70°C. Отдельные эксперименты выполняли в присутствии 20 об. % обезвоженного ТГФ (при 9°C). Реакцию осуществляли непосредственно в термостатируемой ячейке титратора, соединенной с водяным термостатом. К находящемуся в ячейке раствору диамина добавляли заранее термостатированный раствор ФА. Точность поддержания температуры составляла 0.2°C. Через определенное время после начала реакции проводили автоматическое титрование.

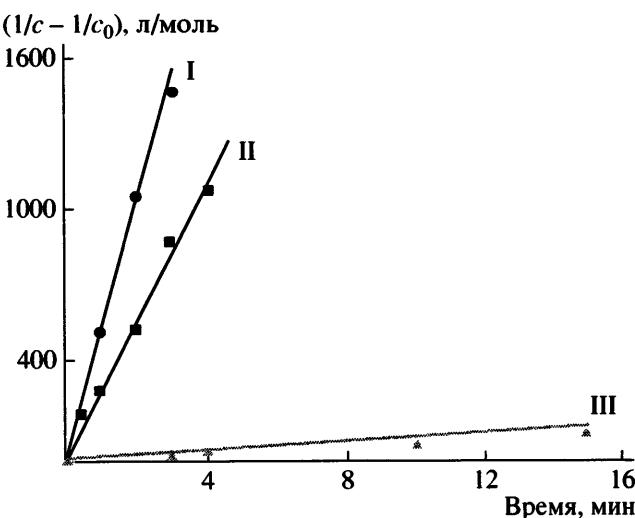


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования диаминов I-III фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH при 22°C в координатах реакции второго порядка. Начальная концентрация аминогрупп 0.005 (I), 0.01 (II) и 0.03 моль/л (III).

Продолжительность титрования 5–30 с. Точность измерения концентрации аминогрупп на начальном участке реакции составляла $\pm 10\%$. Чувствительность методики в статическом режиме 0.5 моль/л. Оценку равновесной концентрации аминогрупп проводили при начальных концентрациях аминогрупп 30–60 моль/л с 5%-ным мольным избытком ФА. За момент установления равновесия принимали время, после которого остаточная концентрация аминогрупп сохранялась постоянной во времени с точностью до погрешности определения. Избыток ФА учитывали при расчете константы равновесия.

Эксперименты по кинетике циклизации *bis-o*-карбоксифталамидов V, VI, VII проводили в запаянных ампулах в среде AcOH. Для выделения продуктов использовали метод лиофильной сушки. Ампулу диаметром 10 мм с реакционной смесью вскрывали, помещали в широкую вакуумную ам-

пулу, замораживали, откачивали в вакууме. Нижнюю часть широкой вакуумной ампулы погружали в жидкий азот и оставляли на 4–5 ч. Оставшийся сухой остаток анализировали методом ИК-спектроскопии в таблетках с CsI. Использование такого подхода позволило избежать потерь анализируемых компонентов реакционной смеси. Расчет кинетических данных проводили, сравнивая интенсивность характеристических полос поглощения имидного цикла в ИК-спектрах исследуемых образцов и конечных продуктов – бисфталимидов VIII, IX и X в области 1370, 720 и 1774 cm^{-1} . В качестве внутреннего стандарта использовали полосы 1500 cm^{-1} (валентные колебания C–C ароматического цикла), 1150 cm^{-1} (валентные колебания S=O во фрагменте SO_2) и 2935 cm^{-1} (валентные колебания C–H в группе CH_2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика ацилирования аминов в ледяной уксусной кислоте

На рис. 1 приведены кинетические данные для реакции ацилирования диаминов I–III фталевым ангидридом в ледяной AcOH, обработанные в координатах необратимой реакции второго порядка. Как видно, экспериментальные зависимости для диаминов I–III хорошо спрямляются в указанных координатах вплоть до конверсии 70%. Из тангенса угла наклона прямых определены значения констант скоростей ацилирования k_1 (табл. 1). Аналогичные кинетические эксперименты проведены при разной температуре в диапазоне 9–70°C. Для каждой температуры найдены значения констант скорости k_1 . Из соответствующих аррениусовых зависимостей для каждого из диаминов I–III, приведенных на рис. 2, рассчитаны значения энергии активации ацилирования E_a (табл. 1).

Кинетические закономерности реакции ацилирования фталевым ангидридом алифатического диамина IV существенно отличаются от данных для диаминов ароматического ряда. Так, ско-

Таблица 1. Кинетические (22°C) и термодинамические параметры реакции ацилирования диаминов I–IV

Диамин	k_1 , л/моль мин	K_p , л/моль	E_a , кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
I	490*	8670	34.4	44.0
II	175	5800	33.1	41.5
III	6.9	1130	28.0	40.6
IV	0.054**	95.6**	77.1	13.0

* Для сравнения: $k_1 = 5.1$ л/моль мин (0.085 л/моль с) для 4-аминодифенилоксида в ДМАА при 30°C [14].

** Эффективные значения, полученные экстраполяцией.

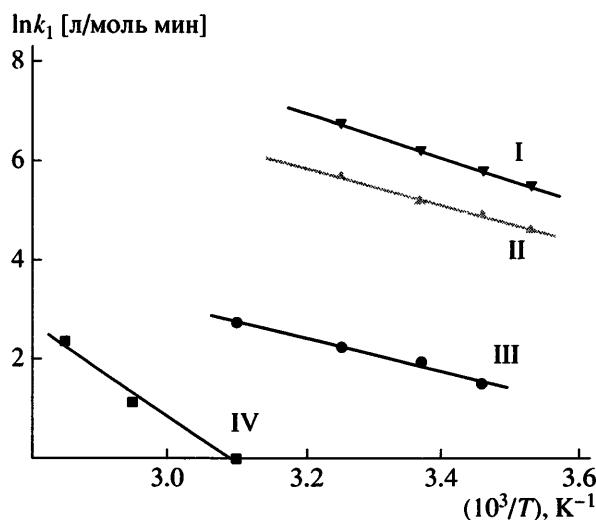


Рис. 2. Аррениусовские зависимости для реакции ацилирования диаминов I–IV.

рость ацилирования IV в среде AcOH при 22°C при сравнимых концентрациях в ~10000 раз меньше, чем для диамина I. Все последующие кинетические эксперименты с амином IV проводили при более высоких температурах (50–70°C), а значение k'_1 при 22°C рассчитывали из соответствующей аррениусской зависимости. Оказалось, что кинетические зависимости ацилирования диамина IV фталевым ангидридом при 50–70°C в координатах уравнения необратимой реакции второго порядка отклоняются от прямой уже на низких конверсиях и запределяются на конверсии 45–55%. В связи с этим спрямление кривых проводили в координатах уравнения обратимой реакции второго порядка (рис. 3):

$$k'_1 t = G = \frac{x_p}{a^2 - x_p^2} \ln \frac{x_p(a^2 - x x_p)}{a^2(x_p - x)}, \quad (3)$$

где a – начальная концентрация аминогрупп, x – текущая концентрация аминогрупп, x_p – равновесная концентрация аминогрупп, k'_1 – эффективная константа скорости, t – время.

Рассчитанные из тангенса угла зависимости $G = k'_1 t$ для диамина IV значения константы k'_1 приведены в табл. 1. Как видно, величины k'_1 для диаминов I–III и k'_1 для диамина IV при 22°C различаются на два–четыре десятичных порядка, что, по-видимому, связано со взаимодействием диамина IV со средой. Более подробное обсуждение этого факта проведено ниже.

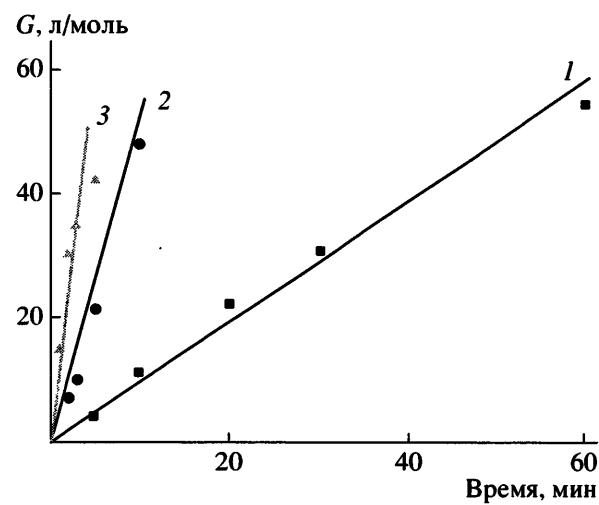


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования алифатического диамина IV фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH при 50 (1), 66 (2) и 78°C (3) в координатах обратимой реакции второго порядка. Значения G рассчитаны по формуле (3).

При анализе данных табл. 1 также обращают на себя внимание необычно большие по абсолютной величине экспериментальные значения констант скорости ацилирования k_1 ароматических диаминов I–III в AcOH при 22°C. Они существенно выше известных из литературы значений для аналогичной реакции в других растворителях, например для реакции ацилирования 4-аминодифенилоксида фталевым ангидридом в DMAA [14]. Следует отметить, что, согласно литературным данным, среди апротонных органических растворителей именно в амидных растворителях, как наиболее основных, наблюдали наибольшие значения констант скорости k_1 . Это связано со специфическим взаимодействием образующейся амидокислоты с растворителем, что дает дополнительный вклад в изменение энталпии и, опосредованно, в повышение k_1 .

Так как ледяная AcOH имеет выраженный кислый характер, очевидно, что полученные высокие значения k_1 (табл. 1) для диаминов I–III должны иметь другое объяснение. Наиболее вероятным является катализ реакции ацилирования непосредственно кислой средой.

Способность слабых карбоновых кислот ускорять реакцию ацилирования ароматических аминов известна из литературы [8, 14–16]. Согласно работе [12], катализ слабыми карбоновыми кислотами реакции ацилирования аминов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот осу-

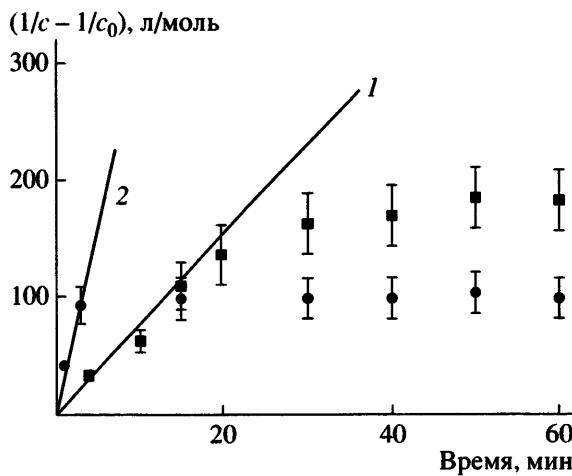


Рис. 4. Аноморфозы кинетических кривых ацилирования диамина III фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH при 22 (1) и 50°C (2) в координатах реакции второго порядка. Начальная концентрация аминогрупп 0.03 моль/л.

ществляется по бифункциональному механизму на элементарной стадии переноса протона, которая является лимитирующей для реакции в целом.

При проведении кинетических экспериментов нами обнаружено, что в ходе реакции ацилирования диаминов I–III в среде AcOH после достижения определенной конверсии (для диамина III — 75%) наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек от прямой линии, соответствующей кинетике необратимой реакции второго порядка (рис. 4). При 50°C на аноморфозе кинетической кривой ацилирования диамина III отчетливо виден выход на предельную концентрацию аминогрупп. На основании этих результатов сделан вывод об обратимости реакции ацилирования в AcOH не только алифатических, но и ароматических диаминов, что согласуется с литературными данными, полученными в других растворителях [17, 18].

Для подтверждения такого вывода проводили эксперименты, в которых реакционную смесь, содержащую диамин I (концентрация аминогрупп 0.03 моль/л), ФА (0.03 моль/л), выдерживали в рабочей ячейке при 22°C в течение 30 мин, остаточные аминогруппы оттитровывали раствором HClO_4 , раствор снова выдерживали 30 мин, после чего снова проводили титрование. Последовательность операций повторяли еще раз. Было установлено, что при выдерживании системы после титрования аминогруппы вновь регенерируются за счет распада амидокислоты. Эти данные

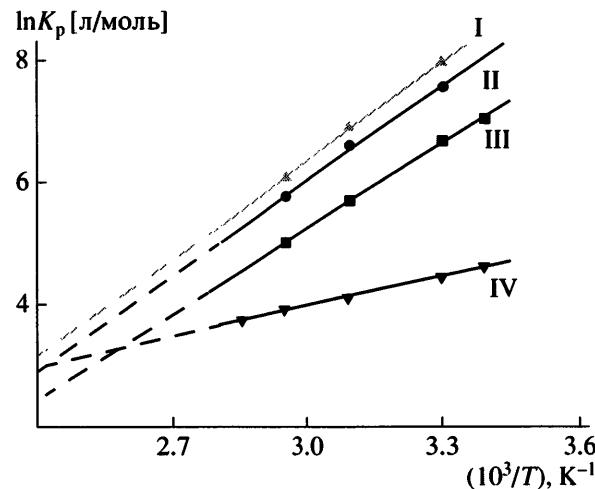


Рис. 5. Зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры для реакции ацилирования фталевым ангидридом диаминов I–IV.

подтверждают правильность вывода об обратимости реакции ацилирования диаминов в AcOH.

Значения константы равновесия ацилирования K_p определяли в серии специальных экспериментов по остаточной концентрации аминогрупп (см. Экспериментальную часть).

Установлено, что предельно достижимая в прямой реакции конверсия по аминогруппам уменьшается при повышении температуры (рис. 4), как и следовало ожидать для обратимой экзотермической реакции.

Определены значения констант равновесия реакции ацилирования диаминов I–IV при разной температуре. На рис. 5 приведены полученные зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры. Из этих зависимостей по уравнению Вант–Гоффа рассчитаны изменения энталпии ΔH реакции ацилирования диаминов в среде AcOH (табл. 1).

Из значений констант скорости k_1 при разных температурах и соответствующих значений констант равновесия K_p найдены константы скорости обратной реакции k_{-1} — распада фталамидного фрагмента.

Как видно из табл. 1, для алифатического диамина IV все параметры реакции ацилирования существенно отличаются от соответствующих параметров для ароматических диаминов I–III. В частности, для диамина IV наблюдаются более низкие значения k_1' и $-\Delta H$ и более высокое значение

Таблица 2. Параметры реакций ацилирования и циклизации в AcOH при 140°C

Диамин	k_1 , л/моль мин	k_{-1} , мин ⁻¹	K_p , л/моль	k_2 , мин ⁻¹
I	24200	960	25.2	0.8
II	8100	370	22.0	—
III	150	15.6	9.6	0.4
IV	430*	20*	21.4*	0.6

Примечание. Значения k_1 , k_{-1} , K_p получены экстраполяцией к 140°C, k_2 – расчетом из экспериментально наблюдаемых значений констант скорости имидизации с учетом влияния реакции распада.

* Эффективные значения.

ние температурного коэффициента E_a (эффективной энергии активации), чем для диаминов I–III. Это указывает на принципиально различный характер взаимодействия алифатических (IV) и ароматических (I–III) диаминов со средой.

Химическое строение продуктов взаимодействия слабых карбоновых кислот с алифатическими и ароматическими диаминами изучали, анализируя ИК-спектры твердых бинарных систем диамин–БК, полученных расплавлением и последующим охлаждением смеси компонентов. В ИК-спектре твердой бинарной системы диамин IV–БК состава 1 : 2 (моли) обнаружены характерные полосы ионных продуктов бензоат-иона (1545 и 1368 см^{-1}) и алкиламмониевого иона (3154 см^{-1}). В то же время ИК-спектры твердых систем ароматический диамин–БК представляют собой сумму спектров исходных компонентов. Приведенные результаты указывают на то, что при взаимодействии со слабыми карбоновыми кислотами в данных условиях (в отсутствие растворителя) ионные продукты образуются только в случае алифатических, но не ароматических диаминов. Взаимодействие диамина IV с БК при температуре выше плавления смеси носит обратимый характер. Об этом свидетельствует тот факт, что в расплаве БК при 140°C весь загруженный в реактор алифатический диамин IV количественно реагирует с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот с образованием высокомолекулярного полиимида.

В табл. 2 приведены константы скорости и константы равновесия ацилирования при 140°C – в условиях, моделирующих условия синтеза полиимидов в расплаве БК. Они получены экстраполяцией температурных зависимостей констант k_1 (k'_1) и K_p .

Кинетика циклизации бис-*o*-карбоксифталамидов

Нами исследована кинетика реакции циклизации бис-*o*-карбоксифталамидов V, VI, VII в среде AcOH – реакция (2).

Исходная концентрация соединений V, VI, VII в этих экспериментах составляла 0.08 моль/л по фталамидным фрагментам. Выбор исходной концентрации диктовался необходимостью быстрого растворения V, VI, VII в AcOH при 140°C. Поскольку в указанных условиях такие соединения частично распадаются на исходные компоненты, по значениям констант равновесия были рассчитаны их эффективные концентрации. Как оказалось, при достижении равновесия реакции ацилирования доля нераспавшегося исходного соединения не превышает 50%, и пренебречь реакцией распада нельзя. В связи с этим кинетические параметры реакции (2) определяли с учетом обратимости первой стадии (1). Расчет проводили путем численного решения соответствующей системы дифференциальных уравнений с помощью компьютерного математического пакета Maple 7. При расчетах использовали значения констант скорости прямой и обратной реакции ацилирования, варьируя значение константы скорости имидизации первого порядка. “Истинную” константу имидизации k_2 определяли по соответствующей ей расчетной кинетической кривой образования имида в координатах реакции первого порядка, дающую наилучшее совпадение с экспериментальными точками (рис. 6). На том же рисунке приведена расчетная зависимость конверсии циклизации во времени без учета обратимости ацилирования (рис. 6, прямая 7). Как видно, обратимость стадии ацилирования приводит к заметному понижению скорости образования имидного фрагмента и к систематическому отклонению от линейной зависимости, ожидаемой для кинетики реакции первого порядка.

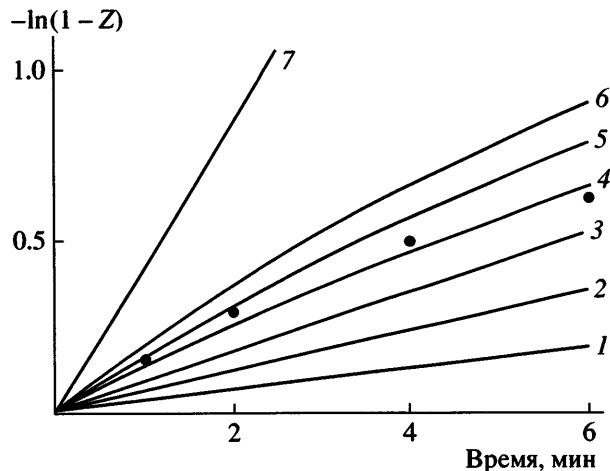


Рис. 6. Расчетные кривые циклизации бисфталамида VI в ледяной AcOH при 140°C в координатах реакции первого порядка с учетом обратимости реакции ацилирования при значениях $k_2 = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 мин^{-1} (6), а также без учета обратимости реакции ацилирования 0.4 мин^{-1} (7). Точками отмечены экспериментальные значения. Z – степень превращения.

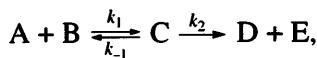
Причины слабого влияния химического строения и основности исходных диаминов на кинетику образования полиимидов в среде карбоновых кислот

Полученные экспериментальные данные по кинетике модельных реакций (табл. 1 и 2) в среде AcOH позволяют объяснить наблюдаемую в эксперименте очень слабо выраженную зависимость общей скорости образования полиимida в расплаве БК от химического строения и основности исходных диаминов.

Из данных табл. 1 следует, что значения констант скорости k_1 прямой реакции ацилирования при 22°C в среде AcOH в ряду ароматических диаминов I–III различаются в 70 раз. При повышении температуры до 140°C различие в константах реакции ацилирования диаминов I и III не только не уменьшается, но даже возрастает (табл. 2). Таким образом, если рассматривать только стадию ацилирования, сама по себе замена амидного растворителя на ледянную AcOH не приводит к выравниванию реакционной способности ароматических диаминов, различающихся значением pK_a на 3 единицы.

Кроме того, обнаруженный нами обратимый характер стадии ацилирования диаминов ФА в AcOH означает, что образование имидных зве-

ньев должно описываться кинетической схемой реакции с предравновесием



где A – аминогруппа, B – ангидридный фрагмент, C – *o*-карбоксиамидный фрагмент, D – имидный фрагмент, E – вода. В соответствии с этой схемой в приближении условия стационарности для промежуточного продукта C скорость образования имидных фрагментов должна удовлетворять уравнению

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{(k_{-1} + k_2)}$$

Если константа реакции распада *o*-карбоксиамидного фрагмента мала ($k_{-1} \ll k_2$), уравнение сводится к виду

$$\frac{dD}{dt} = k_1 [A][B]$$

Согласно полученным экспериментальным данным, при проведении реакции циклизации в ледяной AcOH наблюдается соотношение $k_{-1} \gg k_2$. В этом случае общий второй порядок реакции по мономерам должен сохраняться, но роль параметра, характеризующего общую скорость процесса образования имидных фрагментов, будет играть произведение константы равновесия на константу скорости реакции имидизации:

$$\frac{dD}{dt} = K_p k_2 [A][B]$$

Согласно данным табл. 2, произведение $K_p k_2$ для диаминов I и III различаются в 4–6 раз. С учетом точности эксперимента и принятых приближений это означает, что различие в общей скорости процесса поликлоконденсации в среде 100%-ной карбоновой кислоты при 140°C становится незначительным для высоко- и низкоосновных диаминов. Таким образом, обратимость стадии поликонденсации и низкая чувствительность лимитирующей стадии (имидализации) к химическому строению и основности являются причиной сравнительно слабого влияния на общую скорость образования полиимидов в расплаве бензойной кислоты.

Полученные в настоящей работе кинетические данные для модельных реакций позволяют следующим образом представить протекание

процесса образования полииimidов при высокотемпературной полициклоконденсации диаминов и диангидридов в расплаве БК при 140–150°C. Благодаря катализу средой и низким значениям констант равновесия, очень быстро после начала процесса (несколько минут) происходит образование олигомерной полиамидокислоты. Ее низкая степень полимеризации ($p = 3\text{--}5$) обусловлена константой равновесия ($K_p = 10\text{--}25$) стадии поликонденсации при выбранной температуре синтеза. Стадией, контролирующей общую скорость образования полииimidов в расплаве бензойной кислоты при 140–160°C, является имидизация промежуточно образующихся *бис-о-карбоксиамидных фрагментов*. Их расходование в ходе реакции имидизации сдвигает равновесие поликонденсации и постепенно приводит к полному расходованию исходных мономеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние химического строения диаминов I–IV на кинетику их реакции с фталевым ангидридом в ледяной уксусной кислоте; изучаемый процесс моделирует стадии поликонденсации и циклизации процесса высокотемпературного каталитического синтеза полииimidов в расплаве бензойной кислоты. При этом установлены следующие закономерности.

Модельная реакция ацилирования диаминов I–IV в ледяной AcOH протекает как обратимая реакция второго порядка, при этом наблюдается весьма сильно выраженная зависимость константы скорости и константы равновесия от химического строения и основности диамина. В области комнатной температуры для диаминов I–III константы равновесия весьма велики, и до конверсии 70% кинетические кривые могут быть описаны уравнением необратимой реакции второго порядка.

При ацилировании диаминов фталевым ангидридом в среде уксусной кислоты проявляется сильный катализ реакции средой, проходящий, по-видимому, по бифункциональному механизму.

В ряду ароматических диаминов I–III взаимодействие со слабыми карбоновыми кислотами – бензойной и AcOH при комнатной температуре

незначительно. Оно не приводит к образованию ионных продуктов и не оказывает заметного влияния на эффективную реакционную способность аминогруппы.

Для алифатического диамина IV вследствие сильного специфического взаимодействия со средой – ледяной AcOH, константа равновесия ацилирования и эффективная константа скорости ацилирования в обычных условиях (22°C) существенно ниже, чем для ароматических диаминов. При повышении температуры, вследствие высокой эффективной энергии активации, константа скорости ацилирования диамина IV возрастает в большей степени, а константа равновесия понижается в меньшей степени, чем для ароматических диаминов I–III. При 140°C экстраполированные значения соответствующих констант для ароматических и алифатических диаминов становятся близки.

При описании кинетики имидизации *o-карбоксиамидных фрагментов* в среде ледяной AcOH при 140°C необходимо учитывать реакцию их распада. С учетом вклада этой реакции кинетика имидизации модельных соединений описывается уравнением необратимой реакции первого порядка.

“Истинные” константы скорости имидизации (первого порядка) *o-карбоксиамидов*, в среде AcOH, рассчитанные с учетом вклада реакции их распада, слабо изменяются в ряду ароматических диаминов разной основности. Они также близки по величине для ароматических и алифатических диаминов.

В условиях синтеза полииimidов в среде слабой карбоновой кислоты (в расплаве БК) при 140–160°C общая скорость процесса определяется константой скорости имидизации промежуточного *o-карбоксиамида* и константой равновесия поликонденсации. Так как для реакции имидизации *o-карбоксиамидов* характерна низкая чувствительность к химическому строению исходных диаминов, а константы равновесия поликонденсации в этих условиях сближаются по величине для диаминов различной структуры, общая скорость процесса образования полииimidов оказывается слабо зависящей от природы диамина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калниныш К.К., Федорова Е.Ф., Новожилова И.В., Беленький Б.Г., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 2. С. 364.
2. Королев Б.А., Геращенко З.В., Выгодский Я.С. // Реакционная способность органических соединений. 1971. Т. 8. № 3. С. 681.
3. Бессонов М.И., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
4. Sasaki S., Nishi S. // Polyimides: Fundamentals and Applications / Ed. by Ghosh Malay K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 71.
5. Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Павлова С.А., Бойко Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 10. С. 2267.
6. Виноградова С.В., Васнеев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
7. Виноградова С.В., Чурочкина Н.А., Выгодский Я.С., Жданова Г.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1146.
8. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 93.
9. Kuznetsov A.A. // High Performance Polymers. 2000. V. 12. № 3. P. 445.
10. Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegel'skaya A.Yu., Kaminskii V.A. // High Performance Polymers. 2004. V. 16. № 1. P. 89.
11. Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Smirnov A.V., Abramov I.G., Kuznetsov A.A. // High Performance Polymers. 2004. V. 16. № 4. P. 505.
12. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 5. С. 777.
13. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967.
14. Соломин В.А., Кардаш И.Е., Снаговский Ю.С., Мессерле П.Е., Жубанов Б.А., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 139.
15. Калниныш К.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 1978.
16. Калниныш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб.: ИВС РАН, 1998.
17. Ардашников А.Я., Кардаш И.Е., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863.
18. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Спирина Т.Н., Чудина Л.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1064.

One-Pot High-Temperature Synthesis of Polyimides in Molten Benzoic Acid: Kinetics of Reactions Modeling Stages of Polycondensation and Cyclization

A. A. Kuznetsov, A. Yu. Tsegel'skaya, and P. V. Buzin

*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

e-mail: Kuznets@ispm.ru

Abstract—For aromatic and aliphatic diamines of significantly different basicities, the kinetics of acylation with phthalic anhydride in glacial acetic acid in the range 16–70°C and of imidization of corresponding bis(*o*-carboxyamides) in acetic acid at 140°C has been studied. The reactions under study model the stages of polycondensation and intermolecular cyclization, respectively, in the high-temperature catalytic synthesis of polyimides in molten benzoic acid. It has been established that the acylation of amino groups in acetic acid proceeds as a reversible reaction and is catalyzed by the acidic medium. The kinetic and thermodynamic parameters of the above-mentioned model reactions have been determined, and the effect of the chemical structure of diamines on these parameters has been assessed. On the basis of the experimental data obtained for the model reactions, it is inferred that in the synthesis of polyimides in benzoic acid, the overall rate of the process is determined by the rate of the intermolecular cyclization. A low sensitivity of the cyclization reaction to a change in the structure of the starting diamines explains why high-molecular-mass polyimides can be prepared at comparable rates under these conditions from both high- and low-basicity diamines.