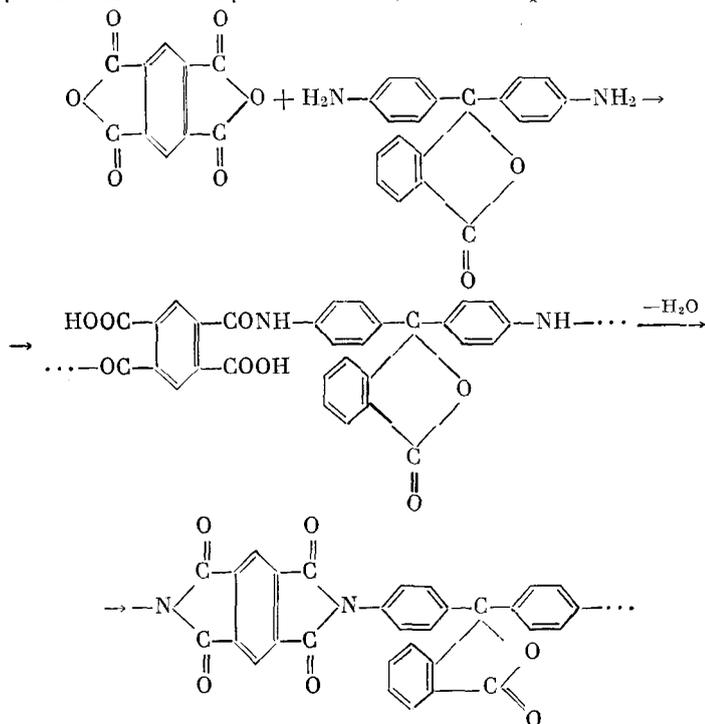


С. В. ВИНОГРАДОВА, З. В. ГЕРАЩЕНКО, Я. С. ВЫГОДСКИЙ,
Ф. Б. ШЕРМАН, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРИШАК

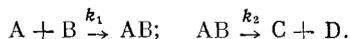
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ В РАСТВОРЕ

Целью данной работы было изучение кинетики полициклизации ангидридов тетракарбоновых кислот и первичных диаминов в растворе (1). Этот процесс, приводящий к получению полиимидов, по существу складывается из двух последовательных реакций (образование амидокислоты и ее внутримолекулярная циклизация) и в этом смысле его закономерности являются общими для многих важных реакций синтеза новых полигетероариленов циклоцепного строения.

Исследование проводилось на примере взаимодействия ангидридов пиромеллитовой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой и фталевой кислот с анилинфлуореном и анилинфталеном. В качестве примера приведена схема образования полипиромеллитимида анилинфталена:



Описанная выше реакция получения полиимидов может быть представлена схемой:



Считая, что первая стадия реакции протекает по бимолекулярному механизму (реакция 2 порядка), а вторая — реакция первого порядка, в случае эквимолекулярных количеств исходных компонентов кинетическое уравнение в общем виде можно записать

$$d[A] / dt = -k_1 [A]^2, \quad (1)$$

$$d[D] / dt = k_2 [AB], \quad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости соответствующих реакций. Решение системы уравнений (1) и (2) с учетом уравнения материального баланса

$$[AB] = a_0 - [A] - [D] \quad (3)$$

приводит (2) к следующей зависимости:

$$[D] = x = a_0 k_2 e^{-k_2 t} \int_0^t \frac{e^{k_2 \tau} a_0 k_1 \tau}{a_0 k_1 \tau + 1} d\tau, \quad (4)$$

где $a_0 = [A]_0 = [B]_0$.

Уравнение (4) после ряда преобразований приобретает вид:

$$x = a_0 - a_0 e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_1} e^{-z_2} [Ei^*(z_2) - Ei^*(z_1)], \quad (5)$$

$$z_1 = \frac{k_2}{k_1 a_0}; \quad z_2 = \frac{k_2}{k_1 a_0} + k_2 t; \quad Ei^*(z) = \int_{-\infty}^z \frac{e^z}{z} dz - \text{интегральная показательная}$$

функция. Расчет констант k_1 и k_2 по уравнениям (4) и (5) весьма затруднителен и может быть осуществлен только методом подбора. Однако проделанный нами анализ уравнений (4) и (5) показывает, что при определенных соотношениях величин $k_1 a_0$, k_2 и t они могут быть существенно упрощены.

При $k_2/k_1 a_0 \gg 1$ разложение интегральной показательной функции в ряд позволяет записать следующее соотношение

$$x = a_0^2 k_1 \left[\frac{t}{a_0 k_1 t + 1} - \frac{1}{k_2 (a_0 k_1 t + 1)^2} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right], \quad (6)$$

Уравнение (6) получается тогда, когда можно ограничиться первыми двумя членами приближения. При $z > 100$ соотношение (6) переходит в уравнение

$$x / a_0 (a_0 - x) = k_1 t, \quad (7)$$

полностью соответствующее уравнению реакции второго порядка. Тщательный анализ уравнения (6) показывает, что при $t > 10$ мин. и $z > 10$

$$x = a_0^2 k_1 \left[\frac{t}{a_0 k_1 t + 1} - \frac{1}{k_2 (a_0 k_1 t + 1)^2} \right]. \quad (8)$$

После ряда преобразований уравнения (8) получаем выражение

$$\frac{x}{a_0 (a_0 - x)} = k_1 t - \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{[1 + a_0 k_1 / k_2 (a_0 k_1 t + 1)]}, \quad (9)$$

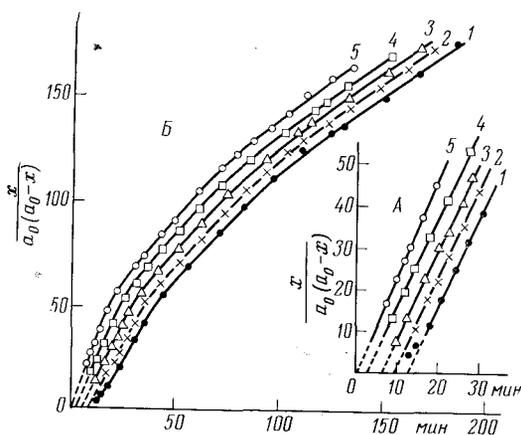


Рис. 1. Кинетические зависимости выхода низкомолекулярного продукта реакции в процессе полициклизации пиромеллитового диангидрида с анилинфталеном. А — начальные участки кинетических кривых. 1 — при 160°; 2 — 170°; 3 — 180°; 4 — 190°; 5 — 200°

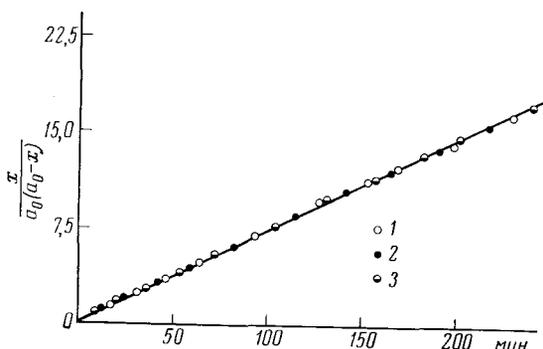


Рис. 2. Кинетическая зависимость выхода воды в случае взаимодействия анилинфлуорена с фталевым ангидридом. Начальные концентрации исходных веществ (мол/л): 1 — 0,01; 2 — 0,02; 3 — 0,03

отличающееся от уравнения реакции второго порядка дополнительным членом.

При рассмотренных значениях z и t этот добавочный член становится практически постоянным и равным $\sim k_1/k_2$. В этом случае кинетические зависимости в координатах $(x/a_0(a_0 - x)) - t$ будут представлять собой прямые, выходящие не из начала координат, а отсекающие на оси ординат отрезки, равные $-k_1/k_2$. Тогда по наклону этих прямых можно определить значения k_1 , а по отрезкам, отсекаемым на оси ординат, — значения k_2 . При этом величина отсекаемого отрезка не должна превышать $10 k_1$.

На рис. 1 представлены кинетические кривые выхода низкомолекулярного продукта реакции (воды) в координатах $(x/a_0(a_0 - x)) - t$. Видно, что первые участки этих зависимостей можно представить в виде прямых. При определенной степени завершенности реакции наблюдаются отклонения от исходных линейных зависимостей. Чтобы выяснить причину этого, нами была изучена кинетика модельной реакции анилинфлуорена с фталевым ангидридом, не приводящей к образованию полимера. Из рис. 2 видно, что в этом случае кинетическая зависимость образует одну прямую, в том же интервале времени t . При этом экспериментальные значения $x/a_0(a_0 - x)$ ложатся на одну и ту же зависимость от t при любых начальных концентрациях a_0 . Это означает, что модельная реакция лимитируется стадией образования амидокислоты и проходит как реакция 2 порядка, а наблюдаемые отклонения от исходных линейных зависимостей в случае полициклизации связаны с ростом молекулярного веса продукта реакции. Константа скорости модельной реакции при 180° $k_1 = 0,075 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мол}^{-1}$.

Учитывая сказанное, определим константы k_1 и k_2 по начальному линейному участку кинетических кривых (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при экстраполяции линейных участков к $t = 0$ они не попадают в начало координат, а отсекают на оси ординат некоторые отрезки. Аналогичные результаты получены нами и при исследовании кинетики полициклизации анилинфлуорена с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (II пара исходных веществ). В соответствии с проделанным теоретическим анализом по наклону этих участков были определены константы скорости k_1 при всех температурах, а по отрезкам, отсекаемым на оси ординат, — константы k_2 (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что химическое строение исходных веществ влияет главным образом на скорость 1 стадии — образования амидокислоты (k_1). Температурные зависимости констант k_1 и k_2 подчиняются уравнению Аррениуса, что позволило рассчитать энергии активации процессов u (см. табл. 1) и предэкспоненциальный множитель A .

Более высокие скорости реакции характерны для ацилирования диаминов широмеллитовым диангидридом, вследствие его большей электрофильности (взаимное влияние карбонильных групп в нем значительно сильнее, чем в ангидридах других, двухъядерных тетракарбоновых кислот, например по сравнению с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты).

Таким образом, проведенное нами теоретическое и экспериментальное исследование полициклизации в растворе позволило определить кинетические параметры отдельных стадий реакции и сделать некоторые заключения о влиянии химического строения исходных веществ на скорость полициклизации.

Исследование кинетики образования имидов и полнимидов осуществляли методом прямого титрования выделяющейся при реакции воды реактивом К. Фишера. Установка состоит из термостата, 4-горлой колбы (снабженной термометром, мешалкой, трубкой для подачи аргона и дефлегматором с отводной трубкой) и прибора для определения воды. Перед началом работы через установку с нитробензолом (30 мл) в реакционной колбе, нагретым до требуемой температуры (температура в колбе поддерживалась

Кинетические параметры реакций взаимодействия анилинфталена с пиромеллитовым ангидридом (I) и анилинфлуорена с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (II) в нитробензоле

Т-ра, °С	I		II	
	k_1 , мин ⁻¹ ·л·мол ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	k_1 , мин ⁻¹ ·л·мол ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹
160	2,1	0,080	0,122	0,150
170	2,2	0,115	0,135	—
180	2,3	0,185	0,190	—
190	2,4	0,300	0,270	—
200	2,5	—	0,330	—

$u = 1,9 \pm 0,2$ ккал/моль; $lgA = 1,26$;
 $u = 16,9 \pm 2,0$ ккал/моль; $lgA = 7,44$;
 $u = 11,5 \pm 1,0$ ккал/моль; $lgA = 5,01$.

с точностью до 0,5°), пропускали сухой аргон (30 мл/мин) до тех пор, пока в течение 20 мин. расход реактива Фишера (водный эквивалент 0,7—1,2 мл/мин) не превышал 0,1 мл. Количество реактива, затраченное за это время, является контрольным и учитывается при расчетах. После этого из реакционной колбы отбирали 10 мл нитробензола для растворения ангидрида, загружали диамин и дотитровывали следы выделяющейся влаги до эквивалентной точки. Затем в реакционную колбу приливали термостатированный раствор ангидрида в нитробензоле. Выделяющуюся в результате реакции воду непрерывно оттитровывали. Контрольными опытами было установлено, что полнота выделения воды из сферы реакции составляет не менее 99%.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 VII 1971

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2267. ² Jen-Yuan Chien, J. Am. Chem. Soc., 70, 2256 (1948).