

УДК 541(64+11):547(553.1+464.7)

**ТЕРМОХИМИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАМИНОВ С ДИХЛОРАНГИДРИДАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
В РАСТВОРЕ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ**

Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов

Приведены суммарные теплоты поликонденсации для 17 реакций между ароматическими диаминами и ароматическими дихлорангидридами кислот, проводимых в растворе в ДМАА при 25°. Проведена количественная термохимическая оценка изменения активности первой и второй аминогрупп для пяти диаминов.

Низкотемпературная поликонденсация диаминов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот в амидных растворителях получила широкое распространение в практике синтеза целого ряда новых полимеров.

Однако, несмотря на довольно значительное количество опубликованных по этому вопросу работ, количественные термохимические данные, такие как теплоты поликонденсации в зависимости от строения мономеров, тепловые эффекты ее отдельных стадий, теплоты растворения мономеров и т. д., в литературе практически отсутствуют.

Учитывая, что термохимические данные представляют значительный интерес как для рационального практического проведения поликонденсации, так и для понимания физико-химических закономерностей процесса, нами было предпринято термохимическое исследование низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях.

Работа выполнена на примере поликонденсации (и соответствующих модельных реакций) ароматических диаминов с дихлорагидридами ароматических дикарбоновых кислот в растворе в ДМАА при 25°.

Результаты и их обсуждение

Процесс низкотемпературной поликонденсации ароматических диаминов (ДА) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот (ХА) в растворе в ДМАА включает в себя следующие стадии: растворение мономеров ДА и ХА в ДМАА; реакция поликонденсации ДА и ХА; реакция выделяющегося в ходе поликонденсации HCl с ДМАА и с ДА.

Термохимия побочных реакций ХА с амидными растворителями рассмотрена в [1]. Ниже приведены термохимические данные для первых трех стадий.

Теплоты растворения мономеров в ДМАА при 25°. Из табл. 1 видно, что дихлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот, а также *n*-фенилендиамин (*n*-ФДА) растворяются с поглощением тепла; *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА) растворяется с выделением тепла.

Известно, что при проведении низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях ХА вводят в раствор диамина в твердом виде [2] из-за того, что дихлорангидриды способны вступать с амидными расти-

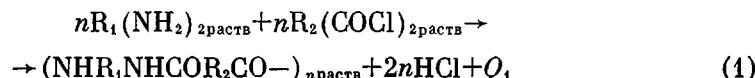
ворителями в побочные реакции. Процесс растворения твердого ХА при этом в начальный период протекает одновременно с поликонденсацией. Практически измеряемая суммарная теплота поликонденсации является результатом сложения теплоты растворения соответствующего твердого дихлорангидрида и теплоты реакций, составляющих поликонденсацию, причем теплоты эти противоположные по знаку. Приведенные ниже суммар-

Таблица 1
Теплоты растворения некоторых мономеров в ДММА
при 25°

Мономеры	Т. пл., °С	Число молей ДМАА на моль мономера	Теплота растворения, ккал./моль
<i>m</i> -Фенилендиамин	62,8	160	0,82
<i>n</i> -Фенилендиамин	140	160	1,27
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	43,6	300	4,1
Дихлорангидрид терефталевой кислоты	81	300	4,3

ные теплоты поликонденсации даны с учетом поправки на теплоту растворения соответствующего дихлорангидрида.

Суммарные теплоты поликонденсации диаминов с дихлорангидридами в растворе ДМАА определяли при 25°. Процесс поликонденсации можно представить следующими основными уравнениями:



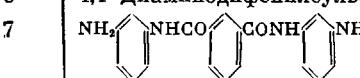
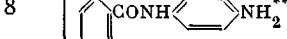
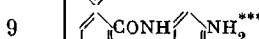
Следовательно, определяемая экспериментально суммарная теплота поликонденсации Q_2 равна сумме тепловых эффектов реакций (1) и (2), т. е. $Q_2 = Q_1 + Q_2$. Реакции (1) и (2) протекают последовательно-параллельно, причем, как найдено в [3], реакция (2) протекает с большей скоростью, чем реакция (1). По нашим наблюдениям, при невысоких концентрациях мономеров (до 0,03 моль/л) процесс заканчивается за 1–2 мин.

Из табл. 2 видно, что для дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК), дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) и бензоилхлорида (БХ) суммарная теплота поликонденсации с одним и тем же диамином практически одинакова. Термогравиационный анализ для одного и того же ХА с разными ДА меняется в гораздо большей степени. Это позволяет сделать вывод о том, что хлорангидридные группы в указанных хлорангидридах мало отличаются друг от друга. Суммарные теплоты поликонденсации, приведенные в табл. 2, объединяют теплоты реакции первой и второй аминогрупп диамина с хлорангидридными группами и теплоты образования хлоргидратов с ДМАА двух молей HCl. Причем теплоты реакций первой и второй аминогрупп в диамине могут различаться из-за влияния заместителей бензольного ядра на активность аминогруппы [4]. Так, на примере аминов 8–10 (табл. 2) видно, что введение в анилин заместителя, содержащего амидную группировку в *пара*-положении, практически не влияет на суммарную теплоту реакции, а введение этого же заместителя в *мета*-положение понижает суммарную теплоту реакции на 2,4 ккал./моль.

Обращает на себя внимание также другой факт: диамин 7 в табл. 2, синтезированный в качестве модели растущей полимерной цепи поли-*m*-фениленизофталамида, имеет одинаковую суммарную теплоту поликонденсации с модельным соединением 9, но несколько более низкую, чем для *m*-фенилендиамина. Это позволяет предположить, что первая аминогруппа в *m*-ФДА реагирует с хлорангидридной группой с несколько большей

Таблица 2

Суммарная теплота поликонденсации аминов с хлорангидридами и реакции модельных соединений. Раствор в ДМАА, 25°

Диамин №	Амины	Суммарная теплота поликонденсации аминов (ккал/моль) с хлорангидридами		
		ХАИК *	ХАТК	БХ **
1	<i>n</i> -ФДА	60,8(85,5)	Выпадает осадок	60,5
2	4,4'-Дiamинодифенилоксид	57,3(73,9)	—	—
3	4,4'-Дiamинодифенил	57,0(72,2)	—	—
4	<i>m</i> -Фенилендиамин	55,9(74,6)	56,0	56,0
5	4,4'-Дiamинодифенилсульфид	55,5(68,4)	54,1	54,6
6	4,4'-Дiamинодифенилсульфон	48,9(52,6)	47,5	48,7
7		55,3(66,2)	—	—
8		57,2	—	—
9		55,1	—	—
10	Анилин ***	57,3	—	—

* В скобках приведены Q_{Σ} при мольном соотношении ХАИК : ДА = 1 : 7; в остальных случаях соотношение исходных веществ равнофункциональное.

** Реакцию осуществляли при избытке БХ, расчет проводили на моль диамина.

*** Расчет проводили на две молекулы амина.

шей теплотой реакции, чем вторая аминогруппа. Модельное соединение 9, по-видимому, может моделировать поведение второй аминогруппы *m*-ФДА в отношении теплот реакций.

Зависимость суммарной теплоты поликонденсации от исходного соотношения мономеров. При определении суммарной теплоты поликонденсации небольшое отклонение от эквимольности взятых мономеров в сторону увеличения диамина приводит к резкому увеличению суммарной теплоты поликонденсации (рис. 1).

Такая зависимость Q_{Σ} от избытка диамина связана с тем, что выделяющийся в основной реакции HCl реагирует не с растворителем, а с избытком диамина: теплота взаимодействия HCl с диаминами значительно выше, чем с ДМАА, и это приводит к увеличению Q_{Σ} при избытке диамина. При равнозначности аминогрупп в диамине увеличение Q_{Σ} за счет теплоты реакции образования хлоргидратов с диамином должно происходить до тех пор, пока на каждую молекулу дихлорангидрида не будет приходить две молекулы диамина, т. е. ДА : ХА = 2. Для *m*- и *n*-ФДА, как видно из рис. 1, Q_{Σ} достигает предельного значения при ДА : ХА ≈ 3. Дальнейшее увеличение избытка диамина не влияет на суммарную теплоту поликонденсации.

Такое положение максимума на кривой зависимости Q_{Σ} от избытка диамина может быть объяснено только тем, что первая аминогруппа диамина реагирует с HCl с большим тепловыделением, чем вторая. При соотношении ДА : ХА = 2 обе аминогруппы в избыточном диамине вступают

в реакцию с HCl. Дальнейшее увеличение избытка диамина приводит к реакции HCl только с первыми, более активными аминогруппами. Поэтому увеличение суммарной теплоты поликонденсации наблюдается до соотношения DA : XA = 3. Из приведенных данных видно, что в таких диаминах, как *n*- и *m*-ФДА, первые и вторые аминогруппы различаются не только по теплотам реакций с хлорангидридными группами, но и по теплотам реакций образования хлоргидратов.

Для всех исследованных диаминов при большом избытке диамина Q_z значительно больше, чем при эквимольном соотношении мономеров.

В этом случае диамин реагирует и с хлорангидридными группами и с хлористым водородом только первыми наиболее активными аминогруппами.

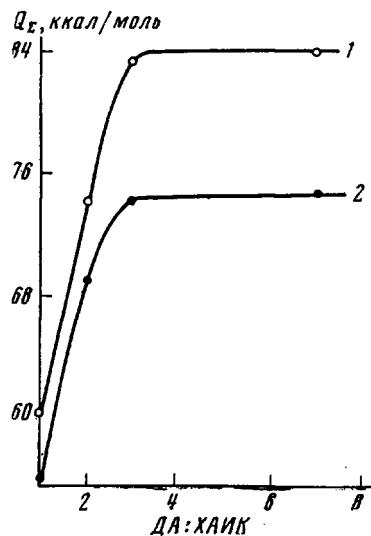


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость суммарной теплоты поликонденсации от мольного соотношения диамина : ХАИК для *n*-ФДА (1) и *m*-ФДА (2)

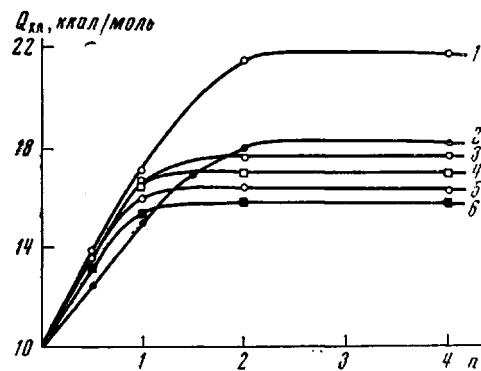


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоты реакции образования хлоргидратов Q_{xl} от мольного соотношения n аминогрупп и HCl *n*-ФДА (1); *m*-ФДА (2); 4,4'-диаминодифенилоксида (3); 4,4'-диаминодифенилметана (4); анилина (5) и 3,3'-диаминодифенилизофтал-амида (6)

Влияние избытка другого мономера (дихлорангидрида) на Q_z изучали на примере реакции ХАИК с анилином. При эквимольном соотношении хлорангидридных и аминогрупп $Q_z = 57,3$ ккал/моль ХАИК; при пятикратном избытке хлорангидридных групп $Q_z = 58,5 - 1,0$ ккал/моль ХАИК. Практическая независимость суммарной теплоты поликонденсации от избытка хлорангидридных групп связана с тем, что, во-первых, реакция присоединения HCl к растворителю не меняется при наличии избытка хлорангидридных групп и, во-вторых, теплота взаимодействия второй хлорангидридной группы дихлорангидрида изофталевой кислоты меняется мало после вступления в реакцию первой хлорангидридной группы.

Теплота реакции поликонденсации. Для нахождения теплоты собственно реакции поликонденсации необходимо из суммарной теплоты поликонденсации вычесть теплоту взаимодействия выделяющегося в ходе основной реакции HCl с DMAA или с растворенными в DMAA диаминами.

С этой целью были измерены теплоты взаимодействия газообразного сухого HCl с чистым DMAA и с растворами в нем *m*- и *n*-ФДА (табл. 3); причем количества диамина были взяты в 10–20 раз большие, чем количества HCl. Это было сделано для того, чтобы в диамине могли реагировать только первые аминогруппы.

Процесс поликонденсации DA с XA протекает в растворе, когда между реагирующими молекулами сохраняются межатомные расстояния, харак-

терные для жидкого состояния. HCl в этих условиях должен тоже находиться в жидким состоянии. Поэтому в значения теплот реакции образования хлоргидратов, приведенные в табл. 3, вводили поправку на теплогу ожидения HCl, равную 3,8 ккал/моль [5].

На основании закона Гесса проводили расчет собственно теплоты поликонденсации для первой и второй аминогрупп *n*- и *m*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофтальевой кислоты, для чего из значения Q_2 , найденного при большом избытке диамина (табл. 2), вычитали теплоту реакции образования хлоргидрата жидкого HCl с соответствующим диамином и делили на два (так как в реакции участвуют две группы). Таким образом получали значение теплоты поликонденсации для первой аминогруппы.

Таблица 3

Теплоты взаимодействия газообразного HCl с ДММА
и диаминами при 25°

Реагенты	HCl	Диамин	Теплота взаимодействия HCl, ккал/моль	
			газообразного	жидкого
	моли	моли		
Чистый ДММА	0,008	—	18,4	14,6
Раствор <i>m</i> -ФДА в DMAA	0,003	0,02	24,3	20,5
Раствор <i>n</i> -ФДА в DMAA	0,003	0,045	26,3	22,5

Из значения Q_2 , найденного для эквимольного соотношения мономеров, вычитали значение теплоты реакции образования хлоргидрата DMAA и теплоты поликонденсации для первой аминогруппы, получая, таким образом, теплоту поликонденсации для второй аминогруппы. Результаты подобных расчетов для поликонденсации ХАИК с *m*- и *n*-ФДА при 25° в DMAA приведены ниже.

Теплота поликонденсации, ккал/моль	Q_1' первой аминогруппы	Q_1'' второй аминогруппы	Q ₂	
			<i>n</i> -ФДА	<i>m</i> -ФДА
	20,25	11,35		
	16,8	9,9		

Видно, что теплоты поликонденсации первой и второй аминогрупп фенилендиаминов значительно отличаются. Основной причиной этого является изменение активности аминогрупп диамина в ходе поликонденсации.

Интересно было оценить это изменение количественно.

В качестве количественного параметра, связанного с активностью аминогрупп, можно принять теплоты соответствующих реакций. Это допущение справедливо для однотипных реакций, протекающих в конденсированных средах, т. е. и для рассматриваемого случая.

Наиболее просто оценить различие активности первой и второй аминогрупп в ароматических диаминах можно путем определения теплот реакции образования хлорангидратов соляной кислоты $Q_{\text{хл}}$ с диаминами, растворенными в DMAA, в зависимости от соотношения аминогрупп и HCl.

Если имеет место различие в активностях первой и второй аминогрупп в диамине, то HCl в первую очередь образует хлоргидраты с наиболее активными первыми аминогруппами. При недостатке первых аминогрупп вступают в реакцию менее активные вторые аминогруппы. В тех случаях, когда амина взято меньше, чем HCl, оставшийся хлористый водород образует хлоргидраты с амидным растворителем — DMAA. $Q_{\text{хл}}$ зависит от концентрации применяемой соляной кислоты, поэтому во всех опытах брали соляную кислоту одной и той же концентрации (33,7%), расчет вели на 100%-ную HCl. Для чистого DMAA теплога реакции образования хлор-

гидрата составила 10,0 ккал/моль. При $n=1$, т. е. когда в реакцию вводятся одинаковые количества аминогрупп и HCl, при равнозначности первой и второй аминогруппы в диаминах на кривой зависимости $Q_{\text{хл}}$ от n теплота реакции образования хлоргидратов должна достигать предельного значения и при дальнейшем увеличении количества аминогрупп не меняться. Подобную картину мы наблюдали для анилина, в котором имеется одна аминогруппа, и говорить о различии аминогрупп не приходится. Такая же зависимость наблюдается для 4,4'-диаминодифенилметана и диамина, моделирующего растущую молекулу поли-*m*-фениленизофталамида (кривая 6, рис. 2).

Для других исследованных диаминов (*n*- и *m*-ФДА, диаминодифениловый эфир) $Q_{\text{хл}}$ достигает своего предельного значения только при $n=2$, что указывает на то, что первая аминогруппа в указанных соединениях является более активной: образует хлоргидраты с большим тепловыделением, чем вторая аминогруппа. Из зависимости $Q_{\text{хл}}$ от n можно рассчитать

Таблица 4

Теплота реакции образования хлоргидратов соляной кислоты (33,7%) с первой ($Q'_{\text{хл}}$) и второй ($Q''_{\text{хл}}$) аминогруппами в диаминах

Диамины	$Q''_{\text{хл}}$ (ккал/моль), рассчитанные при следующих n			$Q''_{\text{хл}}$ сред- нее	$Q'_{\text{хл}}$	$Q'_{\text{хл}}$	Константа ионизации pK_a	$\frac{pK_{a_1}}{pK_{a_2}}$	Лите- рату- ра
	0,5	1,0	1,5	ккал/моль	$Q''_{\text{хл}}$	pK_{a_1}	pK_{a_2}		
<i>n</i> -ФДА	13,2	12,3	13,1	12,9	21,9	1,7	6,08	3,29	1,85
<i>m</i> -ФДА	12,0	11,8	12,4	12,1	18,3	1,5	4,88	2,65	1,8
4,4'-Диаминодифениловый эфир	16,2	15,6	—	15,9	17,8	1,12	5,3	4,2	1,26
4,4'-Диаминодифенилметан	17,4	16,2	—	16,8	17,0	1,0	5,0	4,6	1,09
3,3'-Диаминодифенилизофталамид	16,4	15,2	—	15,8	15,8	1,0			

теплоты реакции образования хлоргидратов отдельно для первой и второй аминогрупп. Расчет вели следующим образом: теплоту образования хлоргидратов для первых аминогрупп $Q_{\text{хл}}'$ брали при $n=4$, т. е. при большом избытке диамина, когда в реакцию вступают только первые аминогруппы. Например, для *n*-ФДА при $n=0,5$ на 1 моль HCl приходится 0,5 моля всех аминогрупп, из них 0,25 моля первых аминогрупп с $Q_{\text{хл}}'=21,9$ ккал/моль, 0,25 моля вторых аминогрупп с неизвестной теплотой реакции образования хлоргидратов, и оставшиеся 0,5 моля HCl вынуждены реагировать с DMAA, для которых $Q_{\text{хл}}''=10$ ккал/моль.

Отсюда находим $Q_{\text{хл}}''=13,2$ ккал/моль.

Результаты подобных расчетов приведены в табл. 4, из которой видно, что наибольшее различие между первой и второй аминогруппами наблюдается для *n*-ФДА. С другой стороны, в диамине, моделирующем растущую полимерную цепь поли-*m*-фениленизофталамида, вступившая в реакцию первая аминогруппа не оказывает влияния на вторую аминогруппу — обе они остаются равнозначными. Значит, при синтезе поли-*m*-фениленизофталамида только первые аминогруппы в *m*-ФДА реагируют с большей теплотой реакции. Аминогруппы всех последующих олигомеров имеют одинаковую активность.

В табл. 4 для исследованных диаминов приведены также литературные данные по константам ионизации pK_a для водных растворов. Отно-

шение теплот реакций образования хлоргидратов для первой и второй аминогрупп в диамине и отношения констант ионизации для тех же групп меняются симбатно. На графической зависимости теплот реакций образования хлоргидратов от pK_a для каждой аминогруппы точки удовлетворительно ложатся на прямую. Это позволяет сделать вывод, что при поликонденсации в растворе в DMAA относительная активность аминогрупп ароматических диаминов такая же, как и в водных растворах [6].

Экспериментальная часть

Теплоты реакций определяли на калориметре с изотермической оболочкой, подробно описанном в [8]. Калориметр состоял из тонкостенного стаканчика из нержавеющей стали, в него заливали 15 см³ раствора диамина. Стаканчик закрывали тefлоновой пробкой, в центре которой проходила мешалка с прикрепленной на конце стеклянной ампулой, содержащей навеску хлорангидрида или соляной кислоты. Стаканчик был закреплен в медном гнезде, погруженном в термостат. Между стенками гнезда калориметра и стаканчика были зажаты три соединенные последовательно батареи термопар, общим числом 120 шт. Термо-ЭДС термопар непосредственно записывали на ленту потенциометра ЭПП-09. После каждого опыта проводили градуировку калориметра по электрическому току. Для этого калориметр был снабжен нагревателем, запаянным в стекло. Термическая постоянная сухого калориметра составляла 4,6 кал/град. Определение каждой теплоты реакции проводили три – пять раз. Точность измерений составляла $\pm 1\%$. Точность опытов, проводимых с избытком ХАИК, несколько ниже, так как не вступивший в основную реакцию ХАИК начинает медленно реагировать с растворителем, за счет чего можетискажаться конечный ход изменения температуры.

Теплоту реакции образования хлоргидратов газообразного хлористого водорода с DMAA и растворами в нем диаминов определяли на калориметре, собранном в суде Дьюара, снабженном мешалкой, термометром Бекмана, нагревателем и трубкой, подводящей газообразный HCl.

DMAA использовали фирмы «Монтекатини», а перед опытами сушили окисью бария в течение нескольких суток и перегоняли под вакуумом. Содержание влаги не превышало 0,05%.

Дихлорангидриды ароматических кислот и диамины применяли такой степени чистоты, какой обычно используют их при поликонденсации (не менее 99,8%). Дополнительный контроль за чистотой мономеров вели методом пробной поликонденсации, когда достаточная чистота мономеров позволяет получать высокомолекулярные полимеры.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
16 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., *B10*, 407, 1968.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., *7*, 772, 1965.
3. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, Ж. органич. химии, *3*, 718, 1967.
4. A. E. Shilow, H. S. Venkataraman, J. Chem. Soc., 1960, 4992.
5. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, ВИНТИ, вып. 1, 1965, стр. 48.
6. А. Альберт, Е. Серужент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 142.
7. К. К. Кальниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Когон, Докл. АН СССР, *195*, 364, 1970.
8. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Ж. неорган. химии, *11*, 699, 1966.