

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Новаков И. А., Вальдман А. И., Орлинсон Б. С.,  
Вальдман Д. И., Панфилов Б. И., Радченко С. С.

Процесс синтеза ПИ на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов протекает через промежуточную стадию образования полiamидокислот (ПАК) [1]. По двустадийной схеме ПИ получают обычно в аprotонных, а по одностадийной — в протонных растворителях.

Ранее [2] было показано, что одной из возможных причин получения ПИ с низкой ММ в случае одностадийного метода в среде аprotонных растворителей является существенная гидратация растворителя водой, выделяющейся при циклизации ПАК, приводящая к смещению химического равновесия процесса в сторону обратной реакции. Установлено, что при синтезе ПИ, в частности адамантансодержащих, методом высокотемпературной поликлинизации в растворе, например трикрезоле, степень гидратации растворителя сравнительно невысока, а образующиеся ПИ характеризуются высокой ММ. При этом полученные для данного процесса значения констант скорости образования ПАК  $k_{\text{аф}}$  определяли косвенным методом — по количеству воды, выделяющейся при циклизации ПАК [3]. В связи с этим представляло интерес непосредственно определить кинетические параметры процесса образования ПАК в трикрезоле.

Настоящее сообщение посвящено результатам исследования кинетики и термодинамики реакции образования адамантансодержащих ПАК в трикрезоле при умеренных температурах.

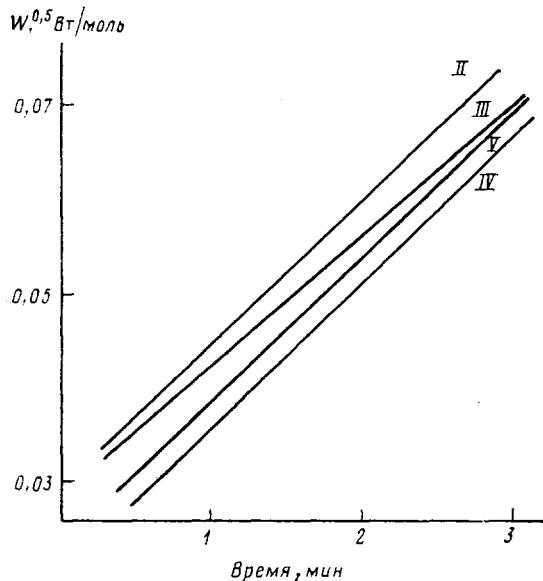
Методом калориметрии тепловых потоков [4, 5] проведены кинетические и термодинамические исследования реакции образования ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида (I) и следующих диаминов: 1,3-диаминоадамантана (II), 1,3-бис-(аминометил)адамантана (III), 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана (IV) и для сравнения 1,6-гексаметилендиамина (V) и 4,4'-диаминодифенилоксида (VI). Синтез ПАК проводили в трикрезоле при 293 К, концентрация исходных реагентов 0,1 моль/л. Реакцию образования ПАК на основе соединений I и III исследовали также в интервале температур 288–303 К.

Соединения II и III синтезировали и очищали в соответствии с методикой [6], т. пл. 164°, т. кип. 118–120°/2,62·10<sup>-4</sup> МПа соответственно; соединение IV — в соответствии с методикой [7], т. кип. 160–162°/5,25·10<sup>-4</sup> МПа; соединение V очищали перегонкой под вакуумом, т. пл. 42° [8]; соединение VI очищали перекристаллизацией из воды, т. пл. 91–92° [8]; соединение I очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 221° [8]; трикрезол очищали перегонкой под вакуумом, т. кип. 75°/1,3·10<sup>-4</sup> МПа. Температуры кипения и плавления исходных соединений с точностью до ±0,5° совпадали с литературными данными.

Кинетические измерения осуществляли на диатермическом микрокалориметре типа Кальве с полупроводниковыми датчиками теплового потока марки ТБО с чувствительностью 0,25 В/Вт. Реакцию проводили в стеклянном микрореакторе, установленном в калориметрической ячейке. В реактор помещали раствор диангидрида в трикрезоле, нагревали до температуры опыта, а затем с помощью терmostатирующего при той же температуре шприца вводили соответствующий диамин в виде раствора в трикрезоле. Расчет интенсивности тепловыделения проводили по алгоритму, описанному в работе [9]. Энталпию процесса рассчитывали численным интегрированием временной зависимости тепловой мощности по методу Симпсона на ЭВМ.

Известно [1], что при умеренных температурах (условия проведения наших исследований 288–303 К) химическое равновесие реакции взаимодействия диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами сильно сдвинуто в сторону образования ПАК, что было подтверждено с помощью ИК-спектрометрии по уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 1767 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям ангидридных циклов.

Поскольку зависимость  $W^{-0.5}=f(\tau)$  ( $W$  – интенсивность тепловыделения, рисунок), линеаризующая термокинетическое уравнение реакций второго порядка [10], линейна, расчет  $k_{\text{аф}}$  осуществляли в соответствии с термокинетическим уравнением для неравновесных реакций второго порядка  $W^{-0.5}=a+b\tau$ , где начальная ордината  $a$  и наклон  $b$  соответствующего графика связаны с тепловым эффектом  $-\Delta H$  и  $k_{\text{аф}}$  соответственно



Зависимость интенсивности тепловыделения от времени в реакции взаимодействия соединения I с различными диаминами II–V. Изотермы II, III и V подняты на 0,006; 0,004 и 0,002 единицы соответственно

соотношениями  $-\Delta H=(ab)^{-1}$  и  $k_{\text{аф}}=b^2(-\Delta H/c_0)$ , где  $c_0$  – начальная концентрация реагента.

В таблице представлены результаты калориметрического исследования реакции образования ПАК на основе адамантансодержащих, алифатических и ароматических диаминов в трикрезоле при 293 К, а также для сравнения даны  $k_{\text{аф}}$  этого процесса при 463 К, значения которых взяты из работы [3].

При сопоставлении значений  $k_{\text{аф}}$ , полученных ранее при исследовании кинетики одностадийного синтеза ПИ, и по результатам настоящей работы можно отметить, что величины  $k_{\text{аф}}$ , полученные этими методами, одного порядка. По-видимому, одной из причин сравнительно невысоких значений  $k_{\text{аф}, 463}$  является то, что при повышении температуры величина константы равновесия процесса образования ПАК существенно снижается, но все-таки остается достаточно высокой, о чем свидетельствуют значения ММ полиимидов, полученных методом высокотемпературной поликлизации в растворе [12].

Как следует из сравнения величин  $k_{\text{аф}, 293}$  процесса образования ПАК и  $pK_{a1}$  исходных диаминов (таблица), между указанными величинами для рассматриваемой серии наблюдается хорошая линейная зависимость, описываемая корреляционным уравнением

$$k_{\text{аф}, 293} = -(0,45 \pm 0,02) + (0,015 \pm 0,001) pK_{a1}$$

( $r=0,992$ ;  $s=0,005$ ;  $n=4$  (здесь и далее  $r$  – коэффициент корреляции,  $s$  – среднеквадратичное отклонение,  $n$  – число реакционных серий)).

**Кинетические и термодинамические параметры реакции взаимодействия соединения I с диаминами в трикрезоле**

Диамин	$pK_{a1}$ в нитрометане	$k_{\text{эф}} 293 \cdot 10^2$	$k_{\text{эф}} 463 \cdot 10^2$	$\Delta H_{293}$ , кДж/моль
		л/моль·с	л/моль·с	
II	16,70 [11]	10,3	5,7 [3]	166,8
III	16,67 [11]	10,0	30,0 [3]	164,1
IV	17,75 [11]	11,7	35,4 [3]	177,6
V	17,88 [11]	11,9	45,9 [3]	179,3
VI	9,97 [8]	7,5 (18,2) *	—	197,8

\* В ДМФА для сравнения.

Отмеченное выше некоторое снижение  $k_{\text{эф}} 463$  в сравнении с  $k_{\text{эф}} 293$  в случае соединения II (таблица) соответственно с  $10,3 \cdot 10^{-2}$  до  $5,7 \cdot 10^{-2}$  л/моль·с связано, очевидно, с тем, что при высоких температурах в меньшей степени возрастает скорость взаимодействия соединения II, имеющего труднодоступный реакционный центр, с соединением I, чем скорость обратной реакции, обусловленной равновесным характером процесса.

Из представленных в таблице экспериментальных данных следует, что с увеличением  $pK_a$  исходного диамина возрастает абсолютное значение  $\Delta H_{293}$  реакции и между этими величинами наблюдается хорошая корреляция

$$\Delta H_{293} = -(27,23 \pm 17,91) + (11,58 \pm 1,04) pK_a$$

( $r=0,992$ ;  $s=3,88$ ;  $n=4$ ), из которой следует, что  $\Delta H_{293}$  реакции образования адамантансодержащих и алифатических ПАК, очевидно, определяется энергией связи N—H в диамине.

Значения  $\Delta H_{293}$  для рассматриваемой серии находятся также в хорошей линейной зависимости от  $k_{\text{эф}} 293$ , описываемой корреляционным уравнением

$$\Delta H_{293} = (361,53 \pm 2,29) + (85,64 \pm 1,04) k_{\text{эф}} 293$$

( $r=0,999$ ;  $s=3,56$ ;  $n=4$ ).

Исследование температурной зависимости величин  $k_{\text{эф}}$  реакции взаимодействия соединения I и III в трикрезоле при 288–303 К показало, что процесс в указанном температурном интервале подчиняется уравнению Аррениуса ( $E=43 \pm 3$  кДж/моль,  $A=5,5 \cdot 10^6$  л/моль·с).

В таблице приведены также значения  $pK_{a1}$  и  $k_{\text{эф}} 293$  процесса образования ПАК в трикрезоле и ДМФА на основе соединений I и VI, из которых следует, что в выбранном протонном растворителе  $k_{\text{эф}}$  ниже, чем в аprotонном в  $\sim 2,5$  раза ( $7,5 \cdot 10^{-2}$  и  $18,2 \cdot 10^{-2}$  л/моль·с соответственно), а  $k_{\text{эф}} 293$  в трикрезоле для соединения VI ниже, чем для соединений II–V, что согласуется со значениями их  $pK_{a1}$ .

Таким образом значения  $k_{\text{эф}}$  реакции образования ПАК на основе адамантансодержащих, алифатических и ароматических диаминов одного порядка.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
- Хардин А. П., Шерман Ф. Б., Радченко С. С., Орлинсон Б. С., Новаков И. А., Золотарева В. Ф. В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по аналит. химии орган. соед. М.: Наука, 1980, с. 234.
- 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.
- Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 478 с.
- Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1981. 160 с.

6. Новаков И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Волгоград: Волгоград. политехн. ин-т, 1975. 154 с.
7. 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).— Опубл. в Б. И., 1979, № 32, с. 85.
8. Мономеры для поликонденсации / Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976, с. 459.
9. Панфилов Б. И., Вальдман А. И., Вальдман Д. И. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 3, с. 599.
10. Панфилов Б. И., Вальдман А. И., Хардин А. П., Гутманис А. Е., Вальдман Д. И., Ленцберг И. П. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1983, № 3, с. 341.
11. Королев Б. А., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С. Журн. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1632.
12. 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.

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
15.VII.1985

УДК 541.64:542.943

## О ПРОДУКТАХ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА И ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА

Блюменфельд А. Б., Вдовина А. Л., Плешкова А. П.,  
Анненкова Н. Г.

Информация о механизме термоокислительной деструкции полимида и других органических термостойких полимеров неоднозначна [1, 2]: предполагают инициирование кислородом чисто термического процесса, существенный вклад гидролиза на фоне слабо выраженного термоокисления и, наконец, чисто окислительный процесс, разрушающий ароматические компоненты структуры. Выбор между схемами различных авторов затруднителен из-за недостатка экспериментального материала, который, несмотря на сравнительно длинный период исследований, обусловлен крайней невыразительностью феноменологической картины деструкции указанных полимеров. Мы считали, что одним из подходов к решению проблемы мог бы быть детальный анализ продуктов термоокисления полигетероариленов. Развитие машинных методов обработки данных инструментального анализа открыло хорошие перспективы в этом направлении.

Термоокисление пленок (10–50 мкм) полипирамеллитимида марки ПМ-13 (ПМ) и поли-2,2'-1,4-фенилен-6,6'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина) (ПФХ), а также модельных соединений — 2,3-дифенилхиноксалина и N-фенилфталимида проведено в ампулах, заполненных чистым О<sub>2</sub> при давлении 66,65–79,98 кПа. ИК-, масс-спектры и хроматограммы продуктов получены с помощью ИК-спектрометра с микропроцессорным управлением («Джаско», Япония), масс-спектрометра с системой обработки данных («Хитачи», Япония; энергия ионизирующих электронов 70 и 12 эВ, ток эмиссии электронов 100 мКА, температура камеры ионизации 453 К, программирование системы прямого ввода от 373 до 573 К со скоростью 4 град/мин) и газового хроматографа «Цвет-162».

При термоокислении ПМ (523–673 К) выделяются окислы углерода и вода. Это известные продукты, общие для всех полигетероариленов. Факт их образования и кинетические особенности выделения послужили фундаментом известных альтернативных схем деструкционного процесса. Наше внимание привлекли продукты «холодного кольца» — малолетучие вещества, конденсирующиеся сразу за горячей зоной реакционного сосуда. Температурным фракционированием образца в системе прямого ввода масс-спектрометра при 483 К удалось выделить масс-спектр индиви-