

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАНГИДРИДА
3,4,3',4'-ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНИЛОКСИДА
С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИМИ
ДИАМИНАМИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 1998 г. И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. А. Зауэр, Р. В. Брунилин, И. О. Кулаго

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

Поступила в редакцию 23.10.97 г.
Принята в печать 03.11.97 г.

Методом калориметрии исследована кинетика образования полиамидокислот при взаимодействии несимметричных адамантансодержащих диаминов и диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида. Рассчитаны эффективные константы образования адамантансодержащих полиамидокислот, энергии активации этих процессов. Показано, что наличие в структуре исходных диаминов аминогрупп, существенно отличающихся по основности, позволяет вести процесс образования полиамидокислоты с подавлением побочной реакции образования соли.

В литературе описаны полиимиды и сополиимиды на основе адамантансодержащих диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками [1–5]. В последние годы проводятся работы по синтезу и исследованию полиимидов на основе несимметричных адамантансодержащих диаминов [6–8]. Наличие в структуре исходного адамантансодержащего диамина двух аминогрупп, отличающихся друг от друга по реакционной способности, вносит изменения как в условия синтеза полиимидов, так и в свойства получаемых полимеров.

Известно, что синтез полиимидов протекает через стадию образования полиамидокислоты (ПАК) [9]. Использование в нем в качестве одного из реагентов высокоосновных диаминов (в том числе адамантансодержащих) сопровождается протеканием побочной реакции солеобразования между карбоксильными группами образующейся ПАК и аминогруппами исходного диамина [6]. В результате нарушается эквимольное соотношение исходных реагентов, и образующийся полимер имеет низкую ММ. Поэтому при наличии в адамантансодержащем диамине аминогрупп, отличающихся по реакционной способности, в процесс синтеза ПАК можно внести существенные корректиры в плане регулирования молекуляр-

ной массы ПАК, кинетики реакции и свойств образующихся полимеров.

Настоящее сообщество посвящено исследованию кинетики взаимодействия диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (диангидрид ДФО) с несимметричными адамантансодержащими диаминами 1-(4'-аминофенил)-3-аминоадамантаном (**I**), 1-(4'-аминофенил)-3-аминометиладамантаном (**II**), 1-(4'-аминофенил)-3-аминоэтиладамантаном (**III**), 1-аминометил-3-аминоэтиладамантаном (**IV**) и с 4,4'-диаминодифенилоксидом (**V**), для сравнения. В качестве модельных соединений мы использовали моноамины адамантана 1-(4'-аминофенил) адамантан (**VI**), 1-аминоэтиладамантан (**VII**) и фрагменты ПАК следующей структуры:

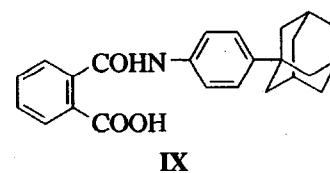
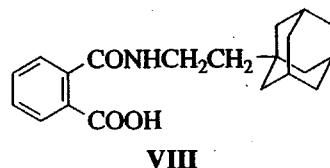


Таблица 1. Энталпии реакций диангидрида ДФО с несимметричными адамантансодержащими диаминами в *m*-крезоле при различных температурах

Диамин	-ΔH, кДж/моль			
	298 К	303 К	308 К	313 К
I	87.5 ± 1.3	$\frac{98.4 \pm 1.7}{114.3 \pm 1.3}$	90.6 ± 2.3	82.9 ± 2.9
II	97.2 ± 2.2	$\frac{116.8 \pm 2.1}{165.4 \pm 0.7}$	114.5 ± 2.5	112.2 ± 2.9
III	94.2 ± 2.5	$\frac{109.3 \pm 2.1}{159.1 \pm 1.7}$	116.8 ± 1.5	124.3 ± 0.8
IV	105.1 ± 2.1	$\frac{126.9 \pm 0.8}{204.7 \pm 3.0}$	126.2 ± 1.2	125.6 ± 3.0
V*	125.2 ± 0.8	$\frac{141.9 \pm 2.1}{126.6 \pm 0.4}$	125.1 ± 3.0	108.4 ± 3.8

Примечание. В знаменателе даны значения ΔH в ДМФА.

* Приведен для сравнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом калориметрии тепловых потоков [10] проводили кинетические исследования реакции образования адамантансодержащих ПАК. Растворителями служили *m*-крезол и ДМФА. Концентрация исходных реагентов в реакционной массе составляла 0.075 моль/л (из расчета на функциональную группу). Исследования проводили в температурном интервале 298–313 К на дифференциальном диатермическом калориметре ДАК-1-2МА. При этом использовали стеклянный микрореактор типа “ампула в ампуле”, помещенный в калориметрическую ячейку; одну из ампул после терmostатирования разбивали специальным приспособлением. Погрешность определения количества тепла, выделяемого в эксперименте, не превышала 3%.

Исходные соединения непосредственно перед опытами очищали сублимацией в вакууме (соединения III и VII очищали перегонкой в вакууме). Модельные соединения VIII и IX использовали без дополнительной очистки. Растворители после осушки очищали перегонкой. Величины рK_a аминов определяли в соответствии с методикой [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при умеренных температурах химическое равновесие процесса образования ПАК сильно сдвинуто в сторону образования полимера (величины константы равновесия – порядка 10⁵ [12–14]). Также установлено, что для данных процессов существует хорошая корреляция между величиной константы равновесия и тепловым эффектом реакции [12]. Измеренные нами энталпии реакций между диангидридом ДФО и несимметричными адамантансодержащими диаминами (табл. 1) близки к энталпиям, найденным при образовании ароматических ПАК [12–14]. На этом основании можно констатировать, что указанные процессы протекают практически как необратимые. Следовательно, расчет их кинетических параметров можно осуществлять с использованием уравнений для необратимых реакций [15], а скорость изменения концентраций реагентов считать пропорциональной скорости тепловыделения. Линейный характер кинетических кривых в координатах обратная концентрация реагента *c*-время (рис. 1) позволяет рассчитывать константы скоростей данных процессов в соответствии с кинетическими уравнениями для необратимых реакций второго порядка [15]. Эффективные константы скорости образования ПАК для

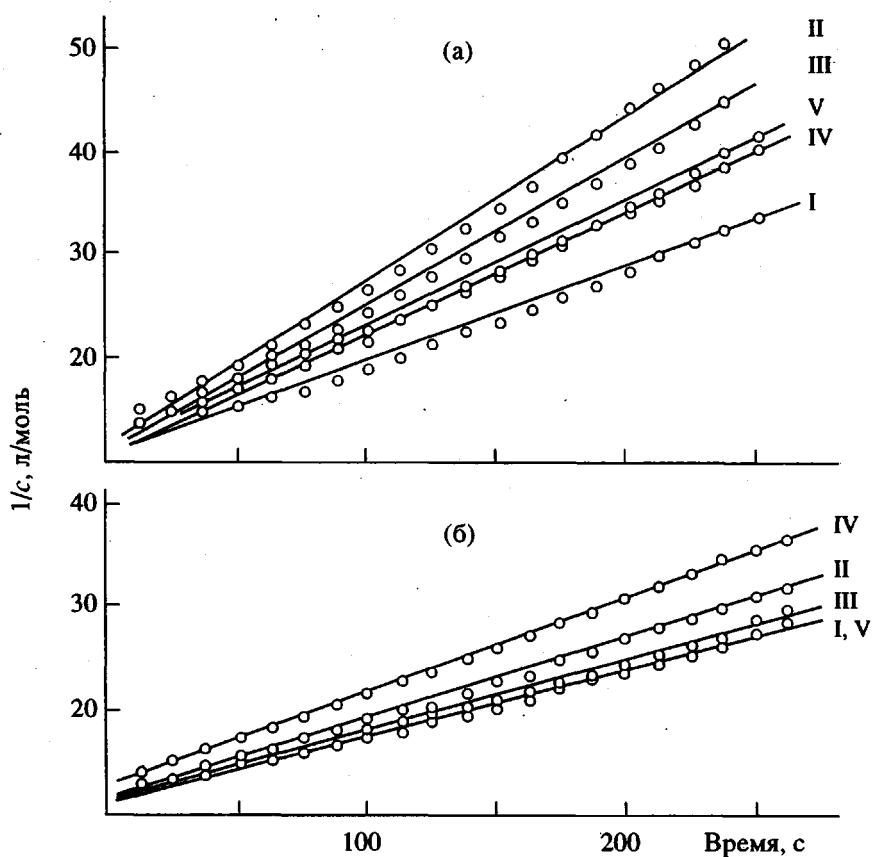
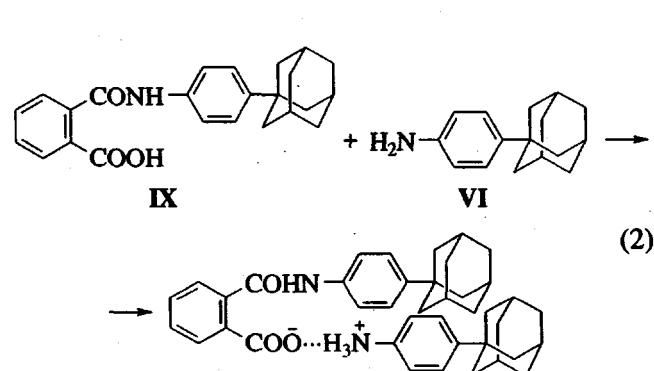
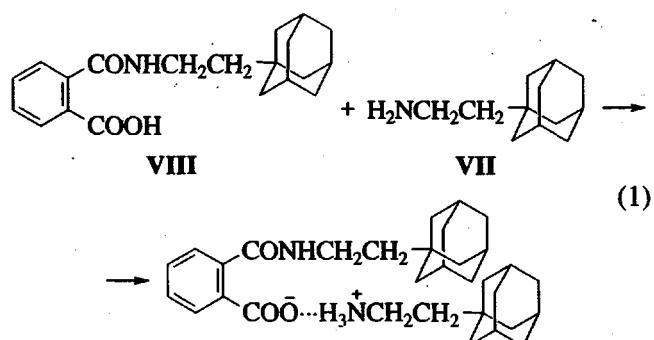
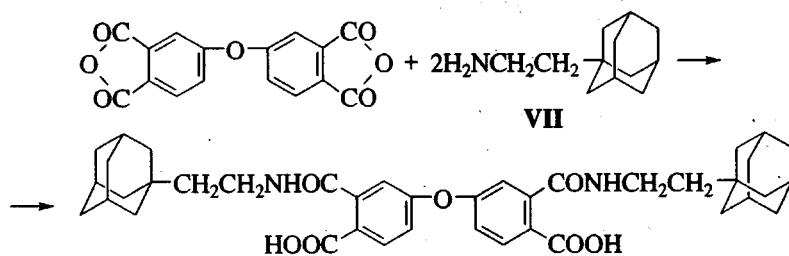


Рис. 1. Зависимости обратной концентрации реагентов от продолжительности реакции диангидрида ДФО с диаминами I–V при 303 К в *m*-крезоле (а) и в ДМФА (б).

диаминов I–V при различных температурах представлены в табл. 2. Значения k_{30} отличаются друг от друга незначительно. Наиболее низкое значение $k_{30} = 0.063 \text{ л}/\text{моль}$ с наблюдается для диамина I. В этом случае одна из аминогрупп диамина непосредственно связана с ядром адамантана, что несколько уменьшает ее доступность вследствие стерических препятствий. Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что в представленном ряду адамантансодержащих диаминов наибольшее значение энталпии процесса во всем изученном интервале температур наблюдается для диамина IV, который является адамантиленалифатическим и имеет наибольшее значение pK_a ($pK_{a1} = 17.47$; $pK_{a2} = 16.29$). Особенностью большая абсолютная величина энталпии характерна для диамина IV при проведении реакции в среде ДМФА ($-\Delta H_{303} = 204.7 \text{ кДж}/\text{моль}$). Здесь наряду с процессом образования полимера идет побочная реакция образования соли (визуально наблюдается выпадение осадка). Для выявления вклада побочной реакции в значение энталпии процесса образования ПАК мы исследовали ряд модельных реакций:





Модельные реакции (1) и (2) позволяют оценить энталпию процессов солеобразования, так как в указанных условиях при взаимодействии карбоксиамидов с аминами могут образовываться лишь соответствующие соли [16]. Энталпии данных реакций в *m*-крезоле имеют близкие значения –46.5 и –44.4 кДж/моль (табл. 3). Это свидетельствует о несущественном влиянии основности исходных аминов (по лит. данным [11] $pK_a = 16.84$ и 9.76 для соединений VII и VI соответственно) на энталпию процесса солеобразования. В то же время константы скорости модельных реакций (1) и (2) в *m*-крезоле различаются более чем в 2 раза и составляют 0.125 и 0.056 л/моль с (табл. 3). Это представляется логичным с учетом величин основности аминов, участвующих в данных процессах.

При калориметрическом исследовании указанных модельных реакций в ДМФА было обнаружено, что процесс солеобразования практически не идет в случае использования низкоосновного амина VI, тогда как для высокоосновного амина VII энталпия процесса составляет –157.4 кДж/моль, а константа скорости равна 0.107 л/моль с (табл. 3). Следовательно, при использовании для синтеза ПАК диаминов, имеющих в своей структуре низкоосновную и высокоосновную аминогруппы, процесс солеобразования в ДМФА может идти только за счет высокоосновной аминогруппы. Поэтому, когда в процессе синтеза ПАК участвуют адамантilenароматические диамины I–III, вероятность протекания солеобразования существенно уменьшается.

Для процесса образования ПАК с использованием диамина III (табл. 2) и модельной реакции (3) (табл. 3) в *m*-крезоле при 303 К величины ΔH соответственно равны –109.3 и –92.9 кДж/моль, т.е. различаются незначительно, тогда как в ДМФА при той же температуре они составляют –159.1 и –258.8 кДж/моль. Значит, при проведении данных процессов в ДМФА увеличение тепловыделения в 1.6 раза по модельной реакции (3) может свидетельствовать о существенном вкладе побочной реакции солеобразования, когда после первичного акта образованияmonoацильного производного в реакционной массе остается еще столь-

ко же исходного высокоосновного monoамина VII, который дает соль с образующимися амидокислотными карбоксильными группами. При

Таблица 2. Эффективные константы скорости реакций диангидрида ДФО с несимметричными адамантанодержащими диаминами в *m*-крезоле при различных температурах

Диамин	Значения $k_{\text{эфф}} \times 10^3$, л/моль с			
	298 К	303 К	308 К	313 К
I	50 ± 2	$\frac{63 \pm 3}{98 \pm 4}$	77 ± 3	95 ± 4
II	60 ± 3	$\frac{78 \pm 3}{165 \pm 8}$	98 ± 4	123 ± 5
III	57 ± 2	$\frac{72 \pm 3}{142 \pm 4}$	93 ± 4	119 ± 5
IV	73 ± 2	$\frac{89 \pm 2}{115 \pm 1}$	118 ± 3	152 ± 4
V*	$\frac{48 \pm 2}{86 \pm 2}$	$\frac{63 \pm 3}{112 \pm 3}$	82 ± 3	105 ± 4

Примечание. В знаменателе даны значения $k_{\text{эфф}}$ в ДМФА.

* Приведен для сравнения.

Таблица 3. Энталпии и константы скорости модельных реакций при 303 К

Модельная реакция	$-\Delta H$, кДж/моль	$k \times 10^3$, л/моль с
1	46.5 ± 2.8 157.4 ± 2.1	125 ± 4 107 ± 3
2	44.1 ± 2.4 ~0	56 ± 2 ~0
3	92.9 ± 5.0 258.8 ± 4.6	70 ± 2 87 ± 2

Примечание. В числителе – в *m*-крезоле, в знаменателе – в ДМФА.

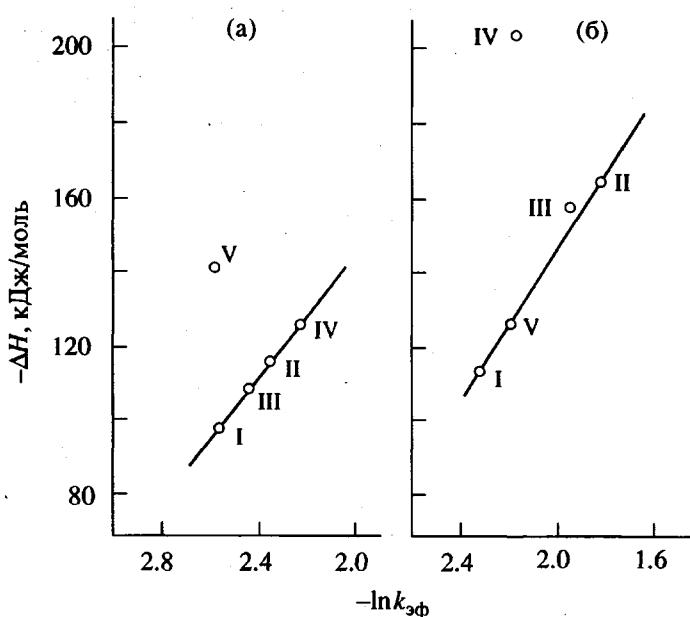


Рис. 2. Зависимость энталпии реакции диангидрида ДФО с диаминами I–V от логарифма эффективной константы скорости реакции при 303 К в *m*-крезоле (а) и в ДМФА (б).

образовании ПАК с использованием адамантиленароматического диамина III вероятность протекания солеобразования сводится к минимуму. При этом в *m*-крезоле в отличие от ДМФА реакция образования ПАК в еще меньшей степени усложняется побочными процессами.

На рис. 2 представлена зависимость энталпий реакций диангидрида ДФО с несимметричными адамантансодержащими диаминами от логарифма констант скорости указанных реакций при различных температурах. Как видно, имеет место симбатное изменение величин ΔH и $\ln k_{\text{эфф}}$. Это обусловлено хорошей корреляцией между энталпиями и энергиями активации рассматриваемых процессов. Исключением является процесс с использованием диамина IV в ДМФА, так как в данном случае солеобразование проявляется значительно вследствие более высоких значений pK_a обоих аминогрупп ($pK_{a1} = 17.47$ и $pK_{a2} = 16.29$). Необходимо отметить, что при образовании ПАК в *m*-крезоле выбранный для сравнения ароматический диамин V не подчиняется закономерностям, наблюдаемым в ряду адамантансодержащих диаминов. Отметим также, что хорошей корреляционной зависимости между pK_a и $\ln k_{\text{эфф}}$, обнаруженной для процесса образования ПАК на основе ароматических диаминов [17], для исследуемых нами адамантансодержащих диаминов нет. Одна из причин этого, по-видимому, связана с проявле-

нием стерических препятствий, создаваемых объемным адамантановым фрагментом.

Представленные на рис. 3 зависимости логарифма эффективных констант скорости образования ПАК от обратной температуры в *m*-крезоле хорошо линеаризуются, т.е. подчиняются уравнению Аррениуса. Это позволило рассчитать эффективные энергии активации и предэкспоненты указанных процессов (табл. 4). Все приведенные величины одного порядка, что свидетельствует об идентичности механизмов исследуемых реакций. Сопоставление значений эффективной константы скорости образования ПАК на основе диангидрида ДФО и диамина V при 298 К, полученных калориметрическим методом (0.086 м/моль с, табл. 2) и с помощью ИК-спектроскопии (0.88 л/моль с [17]), показывает, что они различаются на порядок. На наш взгляд, завышенные данные, найденные с помощью ИК-спектроскопии, объясняются тем, что в этом методе контроль за изменением концентраций реагентов осуществлялся по изменению оптической плотности полосы поглощения ангидридных групп в области 1860 cm^{-1} . Однако известно, что механизм образования ПАК достаточно сложен [9] и включает в себя по крайней мере несколько основных стадий: образование комплекса с переносом заряда между диангидридом тетракарбоновой кислоты и диамином, раскрытие ангидридного цикла, отрыв

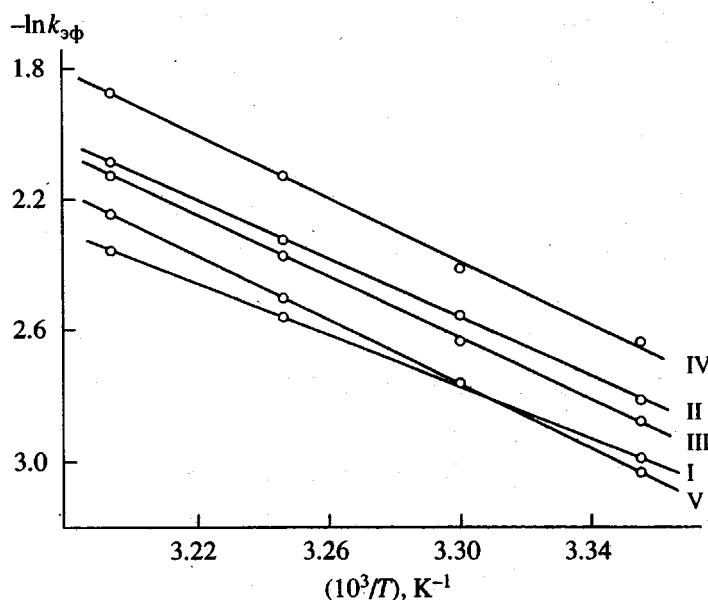


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости образования ПАК на основе диангидрида ДФО и диамина I–V от обратной температуры в *m*-крезоле.

протона от аминогруппы, его миграция и присоединение к образующемуся карбоксилиону. В связи с этим калориметрический метод в данном случае является более информативным, так как он регистрирует тепловыделение с учетом всех происходящих процессов, а не только их отдельной части.

Таким образом, исследование кинетики образования адамантансодержащих ПАК калориметрическим методом показало, что для подавления побочной реакции солеобразования необходимо в качестве исходных соединений использовать несимметричные адамантансодержащие диамины, у которых две аминогруппы существенно отличаются по реакционной способности.

Таблица 4. Энергии активации и предэкспоненты процесса образования ПАК на основе диангидрида ДФО и несимметричных адамантансодержащих диаминов в *m*-крезоле

Диамин	$E, \text{кДж/моль}$	$A \times 10^{-5}, \text{л/моль с}$
I	39.1 ± 0.3	3.47 ± 0.03
II	36.7 ± 0.3	1.65 ± 0.02
III	38.8 ± 0.3	3.50 ± 0.03
IV	39.8 ± 0.6	6.47 ± 0.05
V	40.2 ± 0.2	5.34 ± 0.04

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков С.С., Хардин А.П., Выгодский Я.С., Радченко С.С., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Бакумова В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 315.
- 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.
- 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.
- Новаков И.А., Вальдман А.И., Орлинсон Б.С., Вальдман Д.И., Панфилов Б.И., Радченко С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 28. С. 497.
- Новиков С.С., Хардин А.П., Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Радченко С.С., Орлинсон Б.С., Новаков И.А. А. с. 615100 СССР // Б.И. 1978. № 26. С. 81.
- Новаков И.А., Орлинсон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1209.
- Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Симакова Т.Ю. Пат. 2068840. Россия // Б. И. 1996. № 31. С. 165.
- Новаков И.А., Орлинсон Б.С. Пат. 2072370. Россия // Б.И. 1997. № 3. С. 161.
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимииды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

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. Кардаш И.Е., Ардашников А.Я., Лавров С.В., Праведников А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 9. С. 2155.
13. Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Адррова Н.А., Котон М.М. // Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. № 9. С. 1896.
14. Кудрявцев В.В., Котон М.М., Склизкова В.П., Мелешко Т.К. Тр. 5-го Междунар. симп. "Поликонденсационные процессы". София, 1976. С. 115.
15. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962.
16. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
17. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Адррова Н.А., Каланиши К.К., Дубнова А.М., Светличный В.М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2081.

**Calorimetric Study of the Reaction
between 3,4,3',4'-Diphenyloxidetetracarboxylic Dianhydride
and Asymmetric Adamantane-containing Diamines**

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. A. Zauer, R. V. Brunilin, and I. O. Kulago

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

Abstract—The kinetic laws of the formation of poly(amido acids) by the reaction of asymmetric adamantane-containing diamines and diphenyloxidetetracarboxylic dianhydride were studied by calorimetry. The effective constants for the formation of adamantine-containing poly(amido acid)s and the activation energies of these processes were calculated. It is shown that the presence of amino groups with markedly different basicities in the starting diamines makes it possible to synthesize poly(amido acid)s with the suppression of a salt-forming side reaction.