

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. К. Беляков, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Кинетика и катализ, 8, 687, 1967.
  2. A. Lieben, Ber., 3, 909, 1870.
  3. E. Niwa, A. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata, M. Namiki, Chem. Ber., 99, 3932, 1966.
  4. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 427.
- 

УДК 541.64:678.675

### О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ДИАНГИДРИДОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*B. B. Кудрявцев, M. M. Котон, V. M. Светличный*

Синтез полиимидов, являющихся в настоящее время одними из наиболее перспективных полимеров для получения термостабильных материалов, осуществляется главным образом по двухстадийной схеме, включающей в себя взаимодействие диангидрида с ароматическим диамином и последующую реакцию внутримолекулярной циклизации полиамидокислоты, образующейся на первой стадии. Физико-механические свойства полиимидов, получаемых по этой схеме, во многом определяются строением и величиной молекулярного веса полиамидокислот, которые, в свою очередь, зависят от условий синтеза, реакционной способности и химической структуры исходных реагентов. В настоящее время имеются исследования [1] по подбору оптимальных условий проведения реакции амидирования и влияния на ее ход различных химических агентов. Однако вопросы, касающиеся механизма образования полиамидокислот и относительной реакционной способности различных диангидридов и диаминов, изучены совершенно недостаточно. Наиболее интересной в этом отношении является работа

Значения характеристических вязкостей  
полиамидокислот, полученных в опти-  
мальных условиях  
(ДМФА, 20°)

диамина	Полимер на основе			
	диангидрида			
	МВТКК	РВТКК	ЦПТКК	ЭТКК
ПФДА	0,53	0,29	0,14	0,23
МФДА	0,28	0,17	0,08	0,11
ДАДФ	0,80	0,41	0,15	0,33
ДАДФЭ	0,83	0,33	0,17	0,32

[2], в которой установлен, исходя из измерений относительной вязкости растворов полимеров, ряд активности ароматических диаминов. Данные об относительной активности диангидридов в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы заключается в установлении относительной реакционной способности ароматических диаминов и диангидридов алифатических тетракарбоновых кислот в реакции их взаимодействия. В качестве объектов исследования были выбраны *n*- и *m*-фенилендиамин (ПФДА и МФДА), 4,4'-диаминодифенил (ДАДФ), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), 4,4'-диаминооктафторидифенил (ДАОФДФ), а также диангидриды мезо- и рацемической 1,2,3,4-бутантетракарбоновой (МВТКК и РВТКК), 1,1,2,2-этантетракарбоновой (ЭТКК) и *cis*-1,2,3,4-цикlopентантетракарбоновой кислот, причем диангидриды БТКК применены для целей синтеза полиимидов нами впервые [3, 4].

Реакцию диангидридов проводили в среде сухого диметилформамида (ДМФА). Большое влияние на молекулярный вес образующегося полимера оказывает температура и общая концентрация реагентов в растворе. По изменению зависимости характеристической вязкости образующихся полиамидокислот от температуры и концентрации установлены оптимальные условия проведения реакции (концентрации 30—35 % и температура

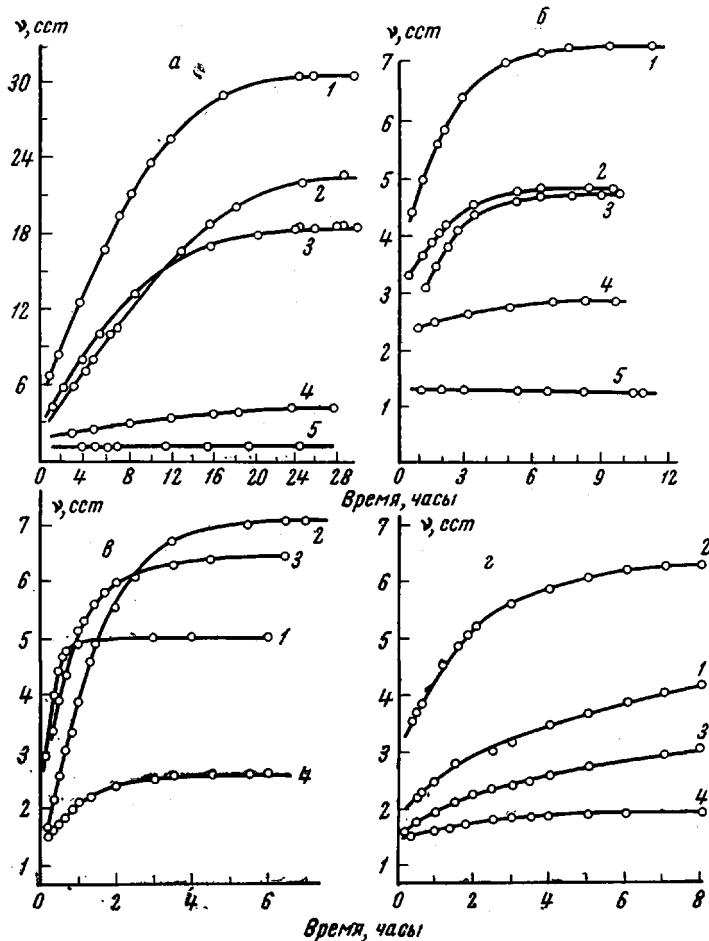


Рис. 1. Кривые нарастания кинематической вязкости ( $v$ ) реакционных растворов полиамидокислот на основе диангидрида МТКК (а), ЦПТКК (б), ЭТКК (в), РБТКК (г):  
1 — ПФДА; 2 — ДАДФ; 3 — ДАДФЭ; 4 — МФДА; 5 — ДАОФД

10—15°). Значения характеристических вязкостей полимеров, полученных в оптимальных условиях, показаны в таблице.

Как видно из приведенных в таблице данных, значения величин характеристической вязкости полимеров, полученных при взаимодействии выбранных нами диангидридов и диаминов, не являются надежными критериями для оценки реакционной способности диаминов.

В настоящее время за ходом процессов, протекающих в концентрированных растворах полимеров, наблюдают по изменению их кинематической вязкости [5—7]. Нам представлялось целесообразным оценить относительную активность ароматических диаминов и диангидридов сравнением кривых нарастания во времени кинематической вязкости растворов реагирующих веществ.

С этой целью изучение реакции между исходными веществами проводили непосредственно в калиброванном вискозиметре Уббелоде, при строго заданной температуре ( $20^\circ$ ) и концентрации раствора (10%). Для определения относительной реакционной способности диаминов рассматривали их взаимодействие с одним и тем же диангидридом; при установлении активности диангидридов порядок менялся на обратный.

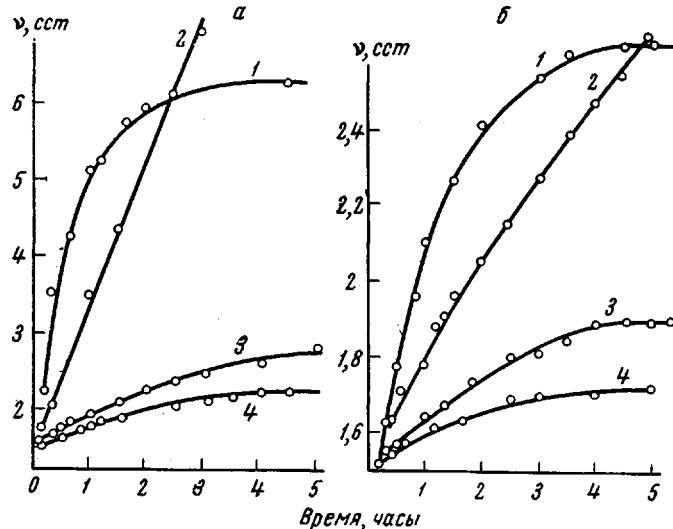


Рис. 2. Зависимости кинематической вязкости ( $v$ ) от времени для реакционных растворов на основе ДАДФЭ (а), МФДА (б) и диангидридов:

1 — ЭТКК; 2 — МБТКК; 3 — РБТКК; 4 — ЦПТКК

На рис. 1, а — г приведены кривые нарастания во времени кинематической вязкости реакционных растворов полиамидокислот, полученных на основе выбранных диаминов и диангидридов. О реакционной способности диаминов можно судить по углам наклона прямолинейных участков кривых. Из приведенных данных видно, что рассматриваемые диамины в порядке уменьшения их активности можно расположить в ряд: ПФДА > > ДАДФ, ДАДФЭ > МФДА > ДАОФДФ. Сопоставление кривых для двух пар диаминов, ПФДА и МФДА, а также ДАДФ и ДАОФД, химическая структура которых обусловливает резкое различие в их основности, дает основание считать, что реакционная способность диаминов определяется главным образом их основностью. Установленная зависимость согласуется с изменением в этом ряду констант основности аминов [8].

Об относительной активности диангидридов при синтезе полиамидокислот можно судить, исходя из данных об их реакциях с МФДА и ДАДФЭ (рис. 2, а, б). На основании полученных экспериментальных результатов был установлен следующий ряд относительной реакционной способности диангидридов: ЭТКК > МБТКК > РБТКК > ЦПТКК.

Данные диангидриды мало отличаются по элементарному составу, но резко различны по своему строению. При рассмотрении двух стереоизомерных форм диангидрида бутантетракарбоновой кислоты видно, что диангидрид МБТКК более активен, чем диангидрид РБТКК. Пространственные факторы, по-видимому, также обуславливают и наименьшую активность диангидрида ЦПТКК. Наиболее активен диангидрид ЭТКК, однако процесс образования полиамидокислот на его основе сопровождается реакцией декарбоксилирования, возможной за счет возникающей при раскрытии ангидридного цикла малоновой группировки, что ограничивает

рост цепи. Выделение углекислоты в процессе синтеза полiamидокислот на основе диангидрида ЭТКК отмечается также и в работе [9]. Поэтому кинематическая вязкость реакционных растворов полiamидокислот на основе этого диангидрида достигает максимума в течение первых двух часов с начала реакции, в то время как для случая менее активного диангидрида МБТКК она продолжает увеличиваться, и значения характеристической вязкости полiamидокислот на основе диангидрида МБТКК имеют большие величины, чем полимеров на основе ЭТКК. Таким образом, как правило, реакционная способность алифатических диангидридов определяется их химической структурой.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных диаминов были взяты ПФДА с т. пл. 139—140°; МФДА с т. пл. 62—63°; ДАДФ с т. пл. 128°; ДАДФЭ с т. пл. 185—187°; ДАОФДФ с т. пл. 171—172°. Диангидриды МБТКК и ЦПТКК получены обработкой уксусным ангидридом соответствующих кислот [10] и имели т. пл. 246—248° и 220—221°, соответственно; по литературным данным [11, 12] т. пл. 248 и 222° (с разложением), соответственно. Диангидрид РБТКК получали по методике [11], исходя из мезо-формы кислоты. Диангидрид ЭТКК получали по [13—15]. В отличие от других диангидридов, диангидрид ЭТКК выраженной т. пл. не имеет, что соответствует литературным данным [15]. ДМФА был высущен и переплавлен над гидридом кальция.

Нарастание кинематической вязкости реакционных растворов определяли по временам истечения в вискозиметре Уббелоде, прокалиброванном по растворам глицерина с известной вязкостью. Смешение диангидрида с раствором диамина проводили в колбе, после чего реакционный раствор сразу переливали в вискозиметр. При установлении реакционной способности диаминов в реакции с диангидридом ЦПТКК использовали реакционные растворы концентрации 15%, во всех остальных случаях — 10%.

Авторы выражают благодарность Б. Л. Молдавскому и О. Е. Баталину за предоставление диангидридов МБТКК и ЦПТКК и Н. Н. Ворожцову за предоставление 4,4'-диаминооктафорифенила.

### Выводы

1. Найдены оптимальные условия синтеза полiamидокислот на основе ряда алифатических диангидридов и ароматических диаминов.
2. Установлены ряды относительной активности диангидридов алифатических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов в реакциях образования полiamидокислот.
3. Показано влияние химического строения исходных диангидридов и диаминов на ход их взаимодействия.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Власова, А. Г. Чернова, Пласт. массы, 1967, № 10, 16.
2. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, 1966, № 4, 9.
3. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Авт. свид. 173931; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 81.
4. В. В. Кудрявцев, А. П. Рудаков, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А9, 1985, 1967.
5. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
6. L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer. Sci., 8, 1039, 1964.
7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
8. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 142.
9. Асахара Тэрудзо, Фукуи Мотоо, Сэйсан Кэнкю, Monthly J. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo, 18, 254, 1966.
10. Б. Л. Молдавский, В. Г. Бабель, Ж. прикл. химии, 36, 1614, 1963.
11. K. Auer, A. Jacob, Ber., 27, 114, 1894.
12. K. Alder, H.-H. Mölls, R. Reebeg, Liebigs Ann. Chem., 611, 7, 1958.
13. J. Walker, J. R. Appleyard, J. Chem. Soc., 67, 768, 1895.
14. E. Buchner, Ber., 25, 1157, 1892.
15. H. Staudinger, W. Kreis, Helv. Chim. Acta., 6, 321, 1923.