

температур стеклования, полученных этими же методами, для технических полимеров, не содержащих в своей структуре значительных стерических радикалов.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
22 I 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Ворожцов, Приборы и техника экспер., 1, 112, 1959.
2. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
3. Вопросы электрической изоляции, Сб. трудов ВЭИ, под ред. К. И. Забыриной, изд-во «Энергия», 1966.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
5. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
6. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.

УДК 541.64:678.675

### О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАНГИДРИДОВ И ЭФФЕКТЕ ИХ ГИДРОЛИЗА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*С. А. Закоцников, К. П. Померанцева, Н. В. Николаева*

Образование полиамидокислот представляет собой сложный процесс взаимодействия диангидридов с диаминами. Помимо главной реакции полимеризации в ходе синтеза полиамидокислот имеют место конкурирующие реакции аминолиза, ацидолиза, циклодегидратации и гидролиз как ангидридных групп, так и амидных групп. Несмотря на наличие нескольких работ, посвященных изучению стабильности полиамидокислот к гидролизу, взаимодействию их с диаминами и диангидридами [1—3], перечисленные выше процессы изучены не достаточно полно. В частности, совершенно не изучено соотношение скоростей гидролиза ангидридных групп и образования полиамидокислот. Гидролиз диангидридов и амидных групп вызывается водой, которая вносится в реакционную массу вместе с реагентами. Процесс гидролиза, ввиду своей необратимости, должен строго учитываться при рассмотрении механизма образования полиамидокислот и оформлении технологических процессов.

В предыдущем сообщении нами косвенно было показано, что реакция гидролиза ангидридных групп в условиях постепенного прибавления сухого диангидрида к раствору диамина в диметилформамиде занимает незначительное место при сополимеризации диангидридов с диаминами [4]. Цель настоящей работы — попытаться определить и сопоставить скорости гидролиза ангидридных групп и взаимодействия диангидридов с диаминами, которые наблюдались нами по изменению эквивалентной электропроводности переменного тока звуковой частоты 500 гц.

Вначале нами исследовался гидролиз диангидридов различного строения. На рис. 1 представлена кинетика гидролиза диангидридов. Соотношение диангидридов : вода брали равным 0,2 : 1,4 (в г-экв). Избыточное количество воды вводили для создания условий, благоприятствующих гидролизу, и исключения влияния факторов гидратации на нарушение стехиометрического соотношения реагентов.

Из рассмотрения зависимостей следует, что скорость гидролиза диангидридов определяется, прежде всего, их строением. Установлено, что диангидриды кислот располагаются в порядке убывания реакционной спо-

собности в следующем ряду: пиromеллитовой  $> 3,4,3',4'$ -дифенилсульфонтетракарбоновой  $>$  бис-(тримеллитат) гидрохинона  $> 3,4,3',4'$ -бензофенонтетракарбоновой  $< 3,4,3',4'$ -дифенилоксидтетракарбоновой.

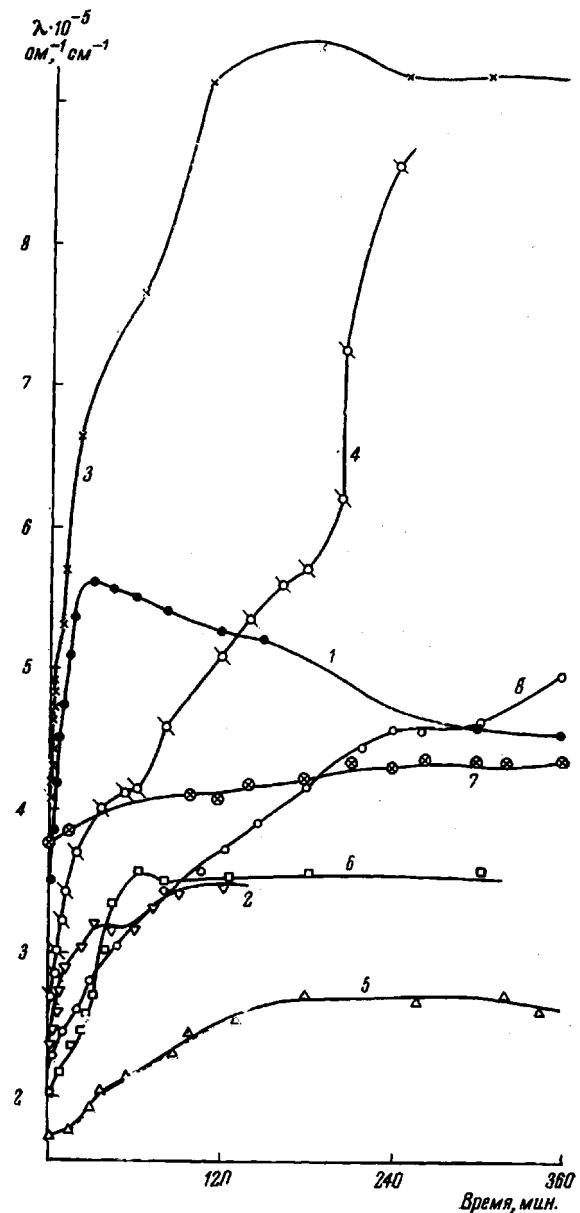


Рис. 1. Кинетика гидролиза диангидридов тетракарбоновых кислот при различных температурах:

1 — пиромеллитовой при  $20^\circ$ ; 2 — то же при  $50^\circ$ ; 3 —  $3,4,3',4'$ -дифенилсульфонтетракарбоновой при  $50^\circ$ ; 4 — бис-(тримеллитат) гидрохинона при  $50^\circ$ ; 5 —  $3,4,3',4'$ -бензофенонтетракарбоновой при  $20^\circ$ ; 6 — то же при  $50^\circ$ ; 7 —  $3,4,3',4'$ -дифенилоксидтетракарбоновой при  $20^\circ$ ; 8 — то же при  $50^\circ$

Характеризуя наиболее активные диангидриды, следует отметить, что период полупревращения (принимается по точке перегиба кривой) для самого неустойчивого к гидролизу пиromеллитового диангидрида составляет около 30 мин. при  $20^\circ$ , а для диангидрида  $3,4,3',4'$ -дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты — около 120 мин. при  $50^\circ$ .

Понижение температуры до 5° значительно замедляет гидролиз, как видно из сопоставления кривых 1 и 2.

При рассмотрении кривых 1, 3, 5, которые наиболее полно отражают завершенность гидролиза, нетрудно заметить, что за перегибом кривой наблюдается значительное замедление гидролиза. На основании этого можно сделать предварительный вывод о понижении реакционной способности при переходе от диангидрида к моноангидриду. В последующем скорость гидролиза последних будет наами изучена более подробно.

Для оценки соотношения скоростей изучаемых реакций нами снижалась кинетика взаимодействия диангидридов с диаминами. Оказалось, что реакция протекает с настолько высокой скоростью, что на применявшемся приборе не удалось проследить процесс в растворе в диметилформамиде даже при —55°.

Изучить реакцию в низкозамерзающих растворителях типа галоидо-алкилов или в триэтиламине при —100°, или в жидком азоте при —195° не удалось вследствие нерасстворимости реагентов. Выбор менее активного вторичного диамина для кинетического исследования позволил получить ориентировочное представление о скорости сополимеризации.

На рис. 2 представлена зависимость взаимодействия диангидрида пиromеллитовой кислоты с N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном в диметилформамиде с влажностью 0,03%. Как видно из полученных кривых, сополимеризация протекает с очень высокой скоростью, что отмечается резким изменением электропроводности через несколько секунд после слияния термостатированных растворов за 2/12 сек. При сопоставлении полученных результатов с зависимостями гидролиза диангидридов можно заключить, что в кинетической области процесса гидролиз ангидридных групп, по-видимому, не имеет конкурирующего значения к основной реакции полиамидирования, по крайней мере, за время протекания последнего. В диффузионной области в условиях добавления сухого диангидрида к влажному раствору диамина в диметилформамиде возможно изменение соотношения скоростей рассматриваемых реакций вследствие различий скоростей диффузии воды и диамина в частицы диангидрида, которые растворяются с невысокой скоростью.

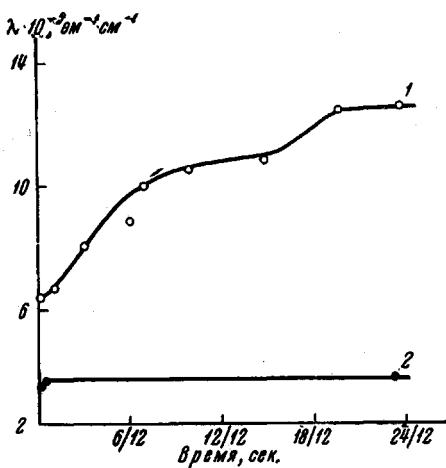


Рис. 2. Кинетика взаимодействия пиromеллитового диангидрида в растворе диметилформамиде при 20°:

1 — с N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном и 2 — с водой

### Экспериментальная часть

Изучавшиеся диангидриды тетракарбоновых кислот тщательно очищали от следов уксусной кислоты промывкой сухим диоксаном и сушкой в вакуум-термостате; они имели следующие температуры плавления: пиromеллитовой 286°; 3,4,3',4'-бензоферонитетракарбоновой 226°; 3,4,3',4'-дифенилсульфонитетракарбоновой 286°; бис-(тримеллитат) гидрохинона 276°; 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой 221°. 4,4'-Диамино-дифениловый эфир плавился при 189°.

Гидролиз диангидридов изучали в термостатированной кювете с платиновыми электродами, присоединенными к измерительному мосту с источником переменного тока звуковой частоты ГЗ-34 и магазином сопротивления МСР-63. В качестве гальванометра переменного тока использовали осциллограф С1-19Б. На этом же приборе изучали кинетику взаимодействия диангидридов с диаминами, концентрация которых составляла 0,1% в растворе в диметилформамиде, имевшем влажность 0,03%.

Однако в этом случае термостатированную кювету заменяли сосудом Дьюара, в который помещали охлажденный раствор диангидрида и затем быстро вводили раствор диамина; в этот же момент включали кинокамеру, регистрировавшую нарушение равновесия измерительного моста со скоростью 12 кд/сек.

## Выводы

1. Установлено, что наиболее неустойчивыми диангидридами к гидролизу являются диангидриды пиromеллитовой и 3,4,3',4'-difенилсульфон-тетракарбоновой кислот.

2. Показано, что скорость сополимеризации диангидридов с диаминами протекает со скоростью, во много раз превышающей скорость гидролиза диангидридов. Эффект гидролиза ангидридных групп занимает незначительное место в общей схеме образования полиамидокислот в растворе.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
7 V 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Frost, J. Kesse, J. Polymer Sci., 8, 1039, 1961.
2. Г. А. Закоцкиков, Г. А. Руженцева, Высокомолек. соед., 8, 1231, 1966.
3. Г. А. Закоцкиков, К. Н. Власова, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 234, 1967.
4. Г. А. Закоцкиков, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 837, 1967.

УДК 66.095.264

## О СМЕШАННОМ ХАРАКТЕРЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

*И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен,  
Н. М. Чирков*

В работе сделана попытка путем анализа кинетических данных о сополимеризации этилена и пропилена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (ДЭАХ) и данных об однородности этиленпропиленовых сополимеров установить характер катализатора: состоит ли система из однотипных активных центров или является смешанным катализатором.

## Экспериментальная часть

Методика изучения кинетики полимеризации и сополимеризации, характеристики мономеров, растворителя,  $\text{VOCl}_3$  и ДЭАХ были такими же, как и в работе [1].

Фракционирование этиленпропиленовых сополимеров проводили на стеклянной колонке с насадкой ( $d = 0.16 - 0.25 \text{ мм}$ ) методом градиентной элюции при 96°. В качестве растворяющей смеси растворитель — осадитель использовали *n*-ксилол и *n*-бутиanol. Объем растворяющих смесей — 100 мл; количество выделяемых фракций в среднем равно 10.

Фракционный состав сополимеров определен с помощью ИК-спектров [2]\*, молекулярный вес — вискозиметрически [3].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена типичная скоростная кривая сополимеризации этилена и пропилена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  и ДЭАХ. Сополимеризацию проводили в квазистатических условиях; концентрации мономеров, температуру и скорость перемешивания реакционной массы поддерживали по-

\* Спектроскопические измерения выполнены в группе Ю. В. Киссина.