

связи Si—O—H, вероятно, можно объяснить тем, что при достаточно высокой температуре происходит разрыв отдельных связей \rightarrow Si—O—. При этом возможно образование некоторого количества мелкодисперсной двуокиси кремния, которая при охлаждении адсорбирует определенное количество воды из воздуха. Усиливается также полоса поглощения при 560 см^{-1} , что, очевидно, связано с относительным увеличением концентрации связей Si—O—металл. Следовательно, исходя из ИК-спектра последнего образца, можно утверждать, что поскольку вся органическая часть удалена из полимера, он представляет собой пространственный полимер, содержащий в структуре молекулы атомы металла, кремния и кислорода.

Новомосковский филиал
Московского химико-техноло-
гического института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Кречков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышилева, С. В. Сивцилло, В. Т. Шемятенко, Руководство по анализу кремний-органических соединений, Госхимиздат, 1962.
2. N. Wright, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 69, 803, 1947.
3. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 30.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 480.
5. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., A9, 2025, 1967.

УДК 541.64:547 (415+46)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ДИАНГИДРИДОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИАМИНАМИ

Г. И. Бойко, Б. А. Жубанов

В литературе имеются сведения о том, что диангидриды поликарбоновых кислот, обладающие сравнительно низким потенциалом ионизации, могут образовывать промежуточные комплексные соединения с полярными растворителями — диметилацетамидом (ДМАА), диметилформамидом (ДМФА) и диметилсульфоксидом (ДМСО), которые оказывают дальнейшее влияние на течение реакции полимеризации. При рассмотрении механизма поликонденсации большинство авторов высказывают предположение об обязательности образования такого комплекса и активном участии в реакции с диаминами [1–3].

В то же время следует заметить, что в литературе отсутствуют конкретные экспериментальные данные, описывающие свойства таких комплексов и их влияние на скорость полимеризации с диаминами. Поэтому в предыдущей работе [4] показана возможность выделения комплексов диангидридов тетракарбоновых кислот с полярными растворителями и охарактеризованы некоторые их свойства.

В данной работе приведены результаты по сравнительному изучению скорости взаимодействия выделенных комплексов с диаминами в среде полярных растворителей при различных температурах.

Результаты и их обсуждение

Синтез полимеров осуществляли по известным методикам. О ходе взаимодействия реагентов судили по изменению во времени приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полиамидокислоты в ДМФА при 20°.

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы диангидридов пиromеллитовой кислоты (ПМДА) и 3,6-эндоэтен-9-бисцикло-(2,4)-октан-1,2,9,10-тетракарбоновой кислоты (АБ) — аддукта бензола и малеинового ангидрида с ДМСО, ДМФА и ДМАА. В качестве аминной компоненты были использованы *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДЭ) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДМ). Исследования проводили в интервале температур 16–80°.

Как видно из рисунка и табл. 1, при использовании для реакции непосредственно АБ наблюдается более быстрый рост приведенной вязкости по сравнению со взаимодействием его комплексов. Так, например, величина η_{sp} полиамидокислот на основе АБ за один и тот же промежуток времени в 1,5–2 раза больше приведенной вязкости полиамидокислот на основе комплексов АБ·ДМСО и АБ·ДМАА и почти в пять раз больше, чем в случае АБ·ДМФА. Для каждого комплекса существует оптимальная температура, при которой начинается его интенсивное взаимодействие с диамином, причем необходимо заметить, что во всех исследованных случаях комплексы реагируют с диаминами при более высокой температуре.

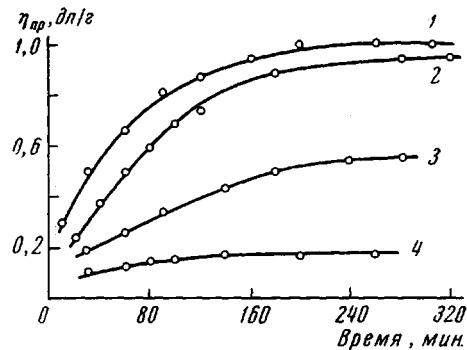
Скорость роста приведенной вязкости полиамидокислоты зависит от природы исходного комплекса. По скорости реакции комплексов с диаминами их можно расположить в ряд АБ > АБ · ДМСО > АБ · ДМАА > > АБ · ДМФА. По-видимому, полярность растворителя, входящего в состав комплекса, в значительной степени влияет на его реакционную способность.

Аналогичные результаты были получены и при взаимодействии указанных комплексных соединений с ДАДМ и *m*-ФДА при всех исследованных температурах.

При изучении реакции полиамидирования комплексов пиромеллитового диангидрида с полярными растворителями (табл. 2) были получены аналогичные закономерности, т. е. наибольшая скорость образования полиамидокислоты наблюдалась в случае применения комплекса ПМДА с ДМСО, затем с ДМАА и ДМФА.

При сравнении данных табл. 1 и 2 можно заметить, что комплексы ПМДА образуют полиамидокислоты с меньшим значением приведенной вязкости, нежели комплексы АБ. Такое различие можно, вероятно, объяснить большей устойчивостью комплекса ПМДА по сравнению с комплексами на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот. Полученные данные согласуются с проведенными ранее исследованиями [4] термической стабильности комплексов диангидридов алициклических и ароматических тетракарбоновых кислот с различными растворителями.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что комплексы диангидридов реагируют с диаминами в более жестких условиях и с меньшей скоростью по сравнению с непосредственной реакцией диангидридов с диаминами.



Зависимость приведенной вязкости полиамидокислоты на основе ДАДЭ и АБ (1) и его комплексов с ДМСО (2), ДМАА (3) и ДМФА (4) от продолжительности полимеризации при 30°

Таблица 1
Взаимодействие ДАДЭ с АБ и его комплексами

Диангидрид	Растворитель	T, °C	Приведенная вязкость, дж/г	
			60 мин.	240 мин.
АБ·ДМАА	ДМАА	16	0,14	0,15
		20	0,23	0,32
		30	0,27	0,54
		50	0,07	0,10
АБ·ДМСО	ДМСО	16	0,22	0,30
		20	0,37	0,46
		30	0,55	0,93
		50	0,38	0,31
		80	0,12	0,09
АБ·ДМФА	ДМФА	30	0,10	0,18
		50	0,12	0,66
		180	0,53	0,70
		100	0,09	0,01
АБ	ДМАА	16	0,40	0,51
		20	0,43	0,60
		30	0,36	0,42
		50	0,10	0,12
АБ	ДМСО	16	0,39	0,50
		30	0,58	0,94
		80	0,03	0,01
АБ	ДМФА	30	0,39	0,47
		50	0,24	0,16
		80	—	—

Таблица 2
Взаимодействие ДАДЭ с ПМДА и его комплексами

Диангидрид	Растворитель	T, °C	Приведенная вязкость, дж/г	
			60 мин.	240 мин.
ПМДА·ДМСО	ДМСО	16	—	—
		20	0,08	0,01
		30	0,28	0,32
		50	0,29	0,36
ПДМА·ДМАА	ДМАА	16	—	—
		20	0,09	0,10
		30	0,14	0,18
		50	0,18	0,20
ПМДА·ДМФА	ДМФА	20	0,11	0,18
		50	0,24	0,36
		80	0,10	0,18
		100	—	—
ПМДА	ДМСО	16	0,46	0,52
		20	0,57	0,64
		30	0,38	0,41
		50	0,12	0,14

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
9 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3453, 1963.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, Высокомолек. соед., A10, 1511, 1968.
3. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
4. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, Ю. А. Кушников, Вестник АН КазССР, 1973, № 2, 63.