

Таблица 2

**Свойства полиамидов из непредельных алифатических диаминов
и хлорангидрида терефталевой кислоты**

Поли- амид *	Выход, %	Т. пл., °C	η _{уд} **	Элементный состав, %							
				найдено			вычислено				
				C	H	N	C	H	N		
ПА-1	90,0	292—295	0,45	69,00	7,25	11,25	71,11	6,66	10,37		
ПА-2	87,2	265—272	0,34	73,95	7,78	8,66	72,48	7,38	9,39		
ПА-3	88,0	230—240	0,31	74,10	7,63	8,60	72,48	7,38	9,39		
ПА-4	76,7	210—212	0,18	73,00	8,10	8,00	73,62	7,98	8,59		

* Порядковые обозначения ПА соответствуют таковым для исходных диаминов.
** η_{уд} определяли для 0,5%-ного раствора в трикрезоле при 25°.

Экспериментальная часть

Исследование полиамидов. Температуры плавления были определены в запаянных капиллярах. Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде. Рентгенограммы снимали на приборе УРС-50М. Дифференциальный термический анализ выполнен на дериватографе со скоростью подъема температуры 6 град/мин.

Сумгайитский филиал Института
нефтехимических процессов
АН АзерБССР

Поступила в редакцию
6 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. С. Малошитский, Высокомолек. соед., 2, 1119, 1960.
- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
- О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Г. С. Колесников, В. Г. Чернышева, Высокомолек. соед., 8, 1094, 1966.
- З. Ф. Мамедов, С. Д. Мехтиев, Т. А. Гаджиев, Э. М. Миртычева, Докл. АН АзербССР, 5, 27, 1969.
- З. Ф. Мамедов, Т. А. Гаджиев, К. А. Габелая, Азерб. химич. ж., 2, 89, 1969.

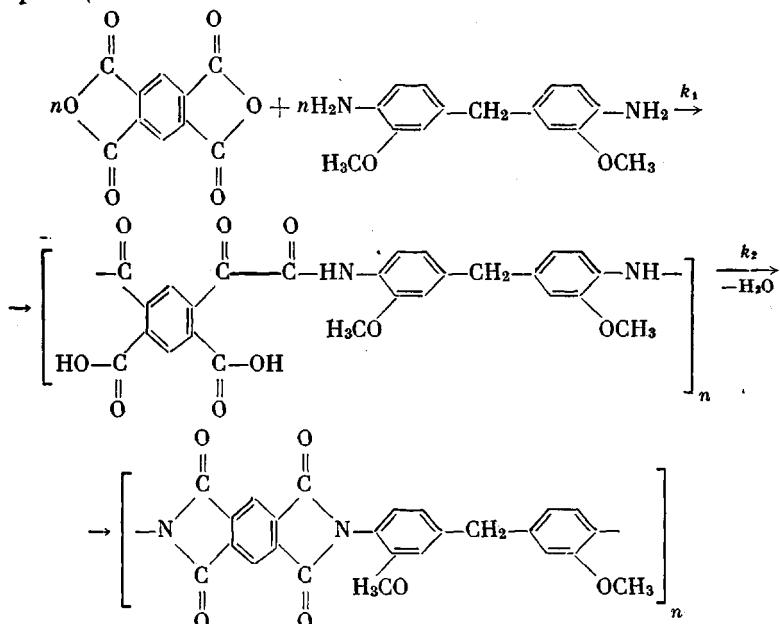
УДК 541.(64+127):547(553+585)

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРЕ ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ бис-(4-амино-3-метоксифенил) МЕТАНА И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

*В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, О. С. Журавков,
Ф. Б. Шерман, В. А. Климова*

Исследование кинетики процесса имидизации в растворах представляет известные трудности, так как большинство синтезированных до сих пор полиимидов не растворяется в органических растворителях. Поэтому кинетические исследования ограничиваются изучением реакции образования полиимидокислот в растворе и их циклодегидратации в твердой фазе [1—3]. Последние годы ознаменовались значительными успехами в области синтеза растворимых полиимидов, результатом чего явилась разработка одностадийного процесса в высококипящем растворителе [4, 5]. В этом случае как ацилирование с образованием полииамида, так и циклизация про-

текают практически одновременно. Вместе с тем, интересно изучить процесс образования полииамида в целом, по возможности получив информацию о каждой из стадий в отдельности. Такая возможность легко реализуется тогда, когда весь процесс, включая промежуточные стадии, протекает в гомогенной среде. Удобной системой в этом случае оказался полииамид, полученный некоторыми авторами в [6] на основе бис-(4-амино-3-метокси-фенил) метана (ДАДФМ) и пиromеллитового диангидрида (ПМДА). Реакцию образования полииамида можно представить в виде двух последовательных реакций



Для сравнения в тех же условиях была изучена реакция *a*-анизидина (OA) с пиромеллитовым диангидридом.

Экспериментальная часть

Исследуемые реакции проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для ввода инертного газа и обогреваемым дефлегматором для конденсации растворителя и вывода паров воды, образующейся при циклизации амидокислоты. Колбу терmostатировали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Исходные вещества (табл. 1) подвергали тщательной очистке путем возгонки в вакууме 10^{-3} – 10^{-6} мм [7].

В качестве среды для проведения реакции были выбраны нитробензол и тетраметиленсульфон, так как они удовлетворяют условию гомогенности протекания процесса и обеспечивают возможность широкого варьирования температур. Растворители подвергали осушке и перегоняли в вакууме. Контроль за ходом процесса осуществляли по количеству выделяющейся воды, уносимой током инертного газа

Таблица 1

Характеристики исходных веществ

Соединение	Т. пл., °C	Т. пл., °C (лит. данные)	Элементный состав, %					
			найдено			вычислено		
			C	H	N	C	H	N
ДАДФМ	98–98,5	99–100	69,75	6,97	10,78	69,82	6,98	10,87
OA	Т. кип. 140°/35 мм	Т. кип. 140°/35 мм	68,35	7,30	22,85	68,41	7,38	22,78
ПМДА	286–287	286	55,10	0,92	—	55,12	0,92	—

в ячейку, где ее электрометрически оттитровывали реагентом Фишера [8]. Реакции проводили в интервале температур 140–175° при концентрациях исходных веществ 0,005–0,04 моль/л. Инертный газ предварительно подвергали осушке. Все результаты измерений вычисляли с поправкой на влажность инертного газа, растворителя и исходных веществ.

Определение констант скорости реакций проводили по методике [9].

Результаты и их обсуждение

Анализ уравнения зависимости выхода конечного продукта от времени, проведенный в работе [9], показал, что характер информации, которую можно получить при изучении взаимодействия ДАДФМ и ПМДА, зависит от соотношения скоростей реакций ацилирования и циклодегидратации. Если скорость циклодегидратации значительно больше скорости ацилирования, то весь процесс будет лимитированся первой стадией и можно оп-

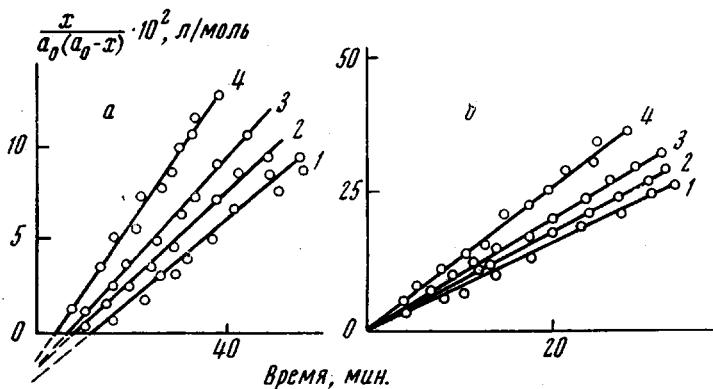


Рис. 1. Зависимости $\frac{x}{a_0(a_0-x)}$ от времени для реакций образования модельного соединения (а) и полииамида (б). Реакцию проводили в нитробензоле при 140 (1), 150 (2), 160 (3) и 175° (4)

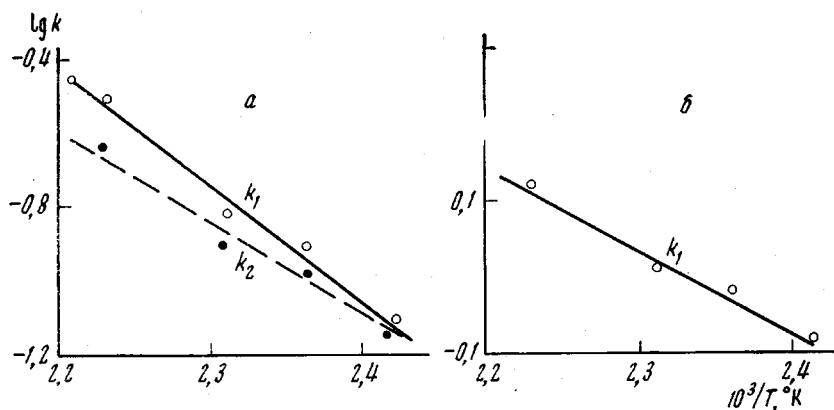


Рис. 2. Зависимости $\lg k$ от температуры для реакций образования модельного соединения (а) и полииамида (б)

ределить только константы скорости реакции ацилирования. Если же скорости ацилирования и циклизации соизмеримы, то представляется возможность определить как константы ацилирования, так и константы циклизации.

На рис. 1 представлены спрямленные кинетические кривые в координатах реакции второго порядка для случая образования полииамида и модельного соединения. В случае образования полииамида экспериментальные

данные хорошо описываются прямыми, проходящими через начало координат, что полностью соответствует реакции второго порядка. Поэтому в данном случае представляется возможным определить только константы скорости стадии ацилирования k_1 . Для реакции образования модельного соединения экспериментальные данные описываются прямыми, отсекающими на оси ординат отрезки, по величине которых можно определить эффективные константы скорости реакции циклизации k_2 . k_1 определяли так же, как и в предыдущем случае.

Таблица 2

Константы скорости и энергия активации процессов образования полиимида на основе ПМДА и ДАДФМ

Растворитель	k_1 (л/моль·мин) при T , °C				E_1 , ккал/моль
	140	150	160	175	
Нитробензол	0,808	0,927	1,05	1,30	5,00
Тетраметиленсульфон	0,363	0,460	0,500	0,763	7,80

Таблица 3

Константы скорости и энергия активации процессов образования модельного соединения на основе ПМДА и ОА

Растворитель	k_1 (л/моль·мин) при T , °C				E_1 , ккал/моль	$k_2 \cdot 10$ (мин ⁻¹) при T , °C				E_2 , ккал/моль
	140	150	160	175		140	150	160	175	
Нитробензол	0,174	0,215	0,256	0,342	6,98	0,725	1,05	1,3	2,1	11,2
Тетраметиленсульфон	0,130	0,173	0,213	0,290	7,60	0,632	0,87	1,16	1,82	11,0

Зависимости констант скорости реакций от температуры в аррениусовых координатах хорошо укладываются на прямые (рис. 2), по тангенсу угла наклона которых определены энергии активации процесса ацилирования E_1 для случая образования полииамида и энергия активации ацилирования E_1 и циклизации E_2 для реакции образования N-(2-метоксифенил) фталимида (табл. 2, 3).

Следует заметить, что общие закономерности образования полииамида и модельного соединения на основе ОА и ПМДА остаются теми же. Для случая образования N-(2-метоксифенил) фталимида удалось определить как эффективные константы скорости стадии ацилирования, так и эффективные константы скорости реакции циклизации, в то время как для случая образования полииамида — только константы скорости ацилирования.

Скорость реакции образования полииамида и модельного соединения в среде тетраметиленсульфона, как и следовало ожидать, значительно ниже, чем в среде нитробензола, что, вероятно, можно объяснить более высокой электроноакцепторностью нитробензола.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrastidlo, O. Hergenrother, H. Levin, Polymer Preprints, 5, 141, 1964.
2. А. А. Лайус, Ф. С. Флоринский, Е. В. Каллистова, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
3. J. A. Krenz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sgroog, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2607, 1967.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., А9, 1091, 1967.
5. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 226.
6. В. В. Коршак, Г. Н. Цейтлин, В. И. Азаров, М. С. Акутин, И. О. Елин, Е. Г. Любешкина, Авт. свид. 250453, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 10.
7. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 203, 821, 1972.
8. Ф. Б. Шерман, В. А. Климова, Ю. С. Ходаков, В. С. Нахсиунов, И. П. Яковлев, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 764.
9. З. В. Геращенко, Диссертация, 1972.

УДК 541.64+547.7

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Н. М. Геллер, В. А. Кропачев

Ранее было показано, что при сополимеризации циклических окисей на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1) окиси, содержащие в заместителях донорные кислородные атомы (метилглицидиловый эфир, метилметоксиметилоксациклогексан и бис-(метоксиметилоксациклогексан)), имеют повышенную относительную реакционную способность [1], что объяснялось способностью этих окисей выступать как бидентатные лиганды при комплексообразовании с активным центром. Правомерность такого предположения была подтверждена данными по теплотам комплексообразования между циклическими окисями и протонизированным силенольным гидроксилом, определенными методом ГЖХ [2, 3].

В связи с этим представляло интерес оценить относительную реакционную способность циклических окисей, содержащих карбонильную группу, которая, как известно, является гораздо более основной, чем атом кислорода в простом эфире. С этой целью была изучена относительная реакционная способность метилового эфира β, β -диметилглицидной кислоты (МЭДК) и 3,4-эпокси-4-метилпентанона-2 (ЭМП) при их сополимеризации с 3-метил-3-хлорметилоксациклогексаном (M_1) на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{H}_2\text{O}$ (1:1) при 0° .

Рассчитанные по методу Файнемана — Росса константы сополимеризации (для конверсий не выше 10%) приведены в таблице; кривые сополимеризации — на рис. 1.

Из сопоставления относительной реакционной способности рассматриваемых окисей с реакционноспособностью других трехчленных окисей, изученных ранее [1], следует, что МЭДК по активности оказывается близким к окиси пропилена и метилглицидиловому эфиру, а ЭМП — гораздо более активным.

При построении корреляционной зависимости между величиной $\lg (1/r_1)$, характеризующей относительную реакционную способность окисей, и величинами индукционных констант Тафта $\Sigma\sigma^*$ для всех заместителей в