

Таким образом, из полученных данных следует, что в изученных системах мы имеем дело с двумя независимыми типами явлений. Аналогичный ход зависимостей различных характеристик АПВП-А и АПВП-Р от α свидетельствует о том, что оба полимера по мере алкилирования претерпевают сходные конформационные изменения, а различие в абсолютных величинах наблюдаемых эффектов для АПВП-А и АПВП-Р определяется различием микроструктуры исходных ПВП-А и ПВП-Р.

При этом особенно интересно, что незначительные изменения конфигурационного состава влекут за собой заметные различия свойств полимеров, причем, эти различия мало заметны для исходных ПВП-А и ПВП-Р и как бы «проявляются» при алкилировании.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,

Поступила в редакцию
12 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 349, 1968.
2. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
3. Ю. Э. Кирш, Л. Я. Бессмертная, В. П. Торчилин, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 191, 603, 1970.
4. G. Smets, W. De Loecker, J. Polymer Sci., 45, 461, 1962.
5. G. Smets, W. Van Houtbeeck, J. Polymer Sci., A1, 1227, 1963.
6. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
7. A. G. Boyes, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1956.
8. В. А. Кабанов, Ю. Э. Кирш, Й. М. Паписов, В. П. Торчилин, Высокомолек. соед., B14, 405, 1972.
9. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.

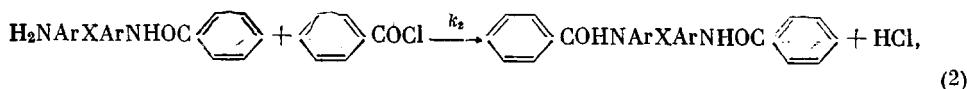
УДК 541.64:547.553.1/2

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ АМИНОГРУПП АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В РЕАКЦИИ С ХЛОРАНГИДРИДНОЙ ГРУППОЙ

*Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов,
А. В. Иванов*

Ароматические диамины широко используют при синтезе различных поликонденсационных полимеров, в частности ароматических полиамидов [1]. Ряд закономерностей процесса получения полимеров, и особенно со-полимеров, во многом определяются реакционной способностью функциональных групп используемых мономеров. В работе [2] показано, что реакционноспособность хлорангидридных групп многих дихлорангидридов в реакции с ароматическими аминами различна.

В настоящей работе исследована реакционная способность некоторых ароматических диаминов в реакции ацилирования их хлористым бензоилом в растворе



где k_1 и k_2 — константы скорости стадий (1) и (2); X — мостиковая группировка.

В данной работе, как и в [2], особое внимание уделено относительной реакционноспособности аминогрупп, т. е. отношению k_1/k_2 — величине, определяющей, в ряде случаев, закономерности поликонденсации [3].

Результаты и их обсуждение

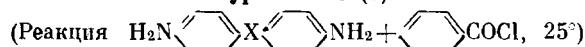
Данные по константам скоростей взаимодействия ароматических диаминов с хлористым бензоилом в диоксане при 25° и значения k_1/k_2 представлены в табл. 1.

Таблица 1
Константы скоростей реакций при ацилировании ароматических диаминов бензоилхлоридом, 25°

Диамин	Концентрация (моль/л)		$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	k_1/k_2
	диамина	бензоилхлорида	л/моль·сек	л/моль·сек	
4,4'-Диаминодифенилсульфон	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10,5	2,52	4,2
3,3'-Диаминодифенилсульфон	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	58,2	22,0	2,6
4,4'-Диаминобензофенон	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	60,6	12,1	4,9
4,4'-Диаминодифенилсульфоксид	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	87,0	21,2	4,1
2,7-Диаминодифенилсульфон	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	46,5	7,7	6,0
<i>o</i> -Толидин	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	534	60,8	8,8
4,4'-Диаминодифенилсульфид	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1370	248	5,5
Бензидин	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	3000	576	5,2
4,4'-Диаминодифенилметан	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	4320	1020	4,2

Из табл. 1 видно, что реакционноспособность аминогрупп диаминов зависит от природы мостиковой группы между фенильными кольцами — с увеличением электронодонорных свойств мостиковой группы увеличивается константа скорости реакции. Значения k_1/k_2 в ряду исследованных диаминов варьируют значительно: от 2,6 до 8,8.

Таблица 2
Значения константы скорости k_1 , рассчитанные по уравнению (3) *



X	$k_1, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	X	$k_1, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$
—COO—	0,89	—C ₆ H ₄ O—	14,8
—C≡C—	8,9	—NHOC—	15,9
—CH ₂ NHCO—	11,5	—CH=CH—	20,9
—CH ₂ COO—	11,5	—O—	93,4
—OCH ₂ —	12,9	—NH—	4680

* Значения с заместителями X—CH₃ взяты из работы [5].

Так как природа мостиковой группировки определяет реакционноспособность аминогрупп в диаминах, то следовало ожидать линейной зависимости $\lg k_1$ ароматических диаминов от величины σ заместителей X—CH₃, что наблюдается на опыте (рисунок). Между рассматриваемыми величинами существует линейная зависимость

$$\lg k_1 = 1,2 - 2,87\sigma \quad (3)$$

Значение углового коэффициента ($-2,87$) близко к значению углового коэффициента корреляции ($-2,67$) реакционной способности ароматиче-

скихmonoаминов с хлористым бензоилом в неводных средах с σ^- -величинами заместителей [4]. Это указывает на справедливость предположения об определяющем влиянии мостиковой группировки на реакционную способность аминогрупп диаминов.

Уравнение (3) использовано для расчета $\lg k_1$, ацилирования ряда диаминов хлористым бензоилом в диоксане (табл. 2).

Таблица 3

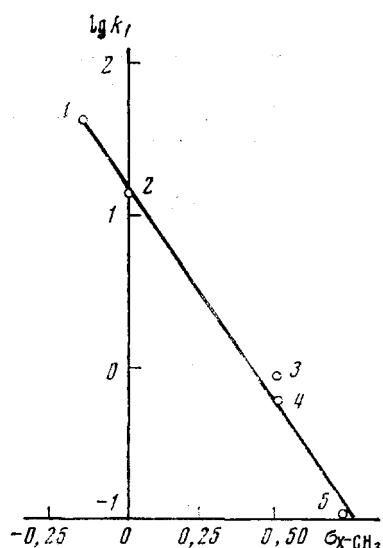
Константы скорости ацилирования аминогрупп
4,4'-диаминодифенилсульфона бензоилхлоридом и отношения
 k_1/k_2
(Начальная концентрация 4,4'-диаминодифенилсульфона
 $2,5 \cdot 10^{-3}$, бензоилхлорида $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25°)

Растворитель	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	k_1/k_2
	л/моль·сек	л/моль·сек	
Этилацетат	4,93	1,33	3,7
Ацетофенон	10,0	2,30	4,3
Диоксан	10,5	2,52	4,2
Ацетонитрил	14,5	3,54	4,1
ДМАА	232	55,6	4,2

Представляло интерес рассмотреть, как будет изменяться k_1/k_2 в различных органических растворителях. В связи с этим была изучена кинетика ацилирования 4,4'-диаминодифенилсульфона хлористым бензоилом в ацетофеноне, диоксане, этилацетате, ацетонитриле и ДМАА. Представленные в табл. 3 данные указывают, что k_1/k_2 диаминов для рассматриваемой реакции не зависит от природы органического растворителя.

Полученные данные аналогичны результатам работы [2], где показана независимость отношения k_1/k_2 для дихлорангидрида терефталевой кислоты в реакции с *m*-хлоранилином.

Данные о независимости отношения k_1/k_2 для аминогрупп диаминов от природы растворителя хорошо согласуются с выводами работы [4], где дано корреляционное уравнение для подобных реакций с учетом природы растворителя.



Взаимосвязь $\lg k_1$ реакции $H_2NArXArNH_2 + \text{[бензен]} \text{COCl}$ в диоксане при 25° и σ -постоянной заместителя $X-\text{CH}_3$:
 1 — CH_3 , 2 — S^- , 3 — SO^- , 4 — CO ,
 5 — SO_2

Методика проведения кинетического опыта аналогична описанной ранее [8]. За ходом реакции следили по изменению концентрации бензоилхлорида. При исследовании реакционной способности 4,4'-диаминодифенилсульфона, 3,3'-диаминодифенилсульфона, 3,4'-диаминодифенилсульфона, 4,4'-диаминобензофенона и

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 4,4'-Диаминодифенилсульфон, 4,4'-диаминодифенилметан, бензидин и *o*-толидин очищали перекристаллизацией из бензола. 3,3'-Диаминодифенилсульфон, 3,4'-диаминодифенилсульфон, 4,4'-диаминодифенилсульфоксид, 4,4'-диаминобензофенон, 4,4'-диаминодифенилсульфид и 2,7-диаминодифенилсульфон использовали без дополнительной очистки. Бензоилхлорид (ч.) перегоняли под вакуумом. Диоксан, ацетофенон ч., этилацетат ч., ацетонитрил ч. и ДМАА очищали по методикам, описанным в [6, 7].

4,4'-диаминодифенилсульфоксида использовали методику неводного титрования раствором HCl в изопропиловом спирте, а при изучении реакционной способности 4,4'-диаминодифенилсульфида, 4,4'-диаминодифенилметана, бензидина и *o*-толидина применяли колориметрический метод. Во всех кинетических опытах начальная концентрация диамина была в два раза меньше начальной концентрации бензоилхлорида. Выделяющийся в ходе реакции HCl связывали трибензиламином. Специальными опытами было показано, что трибензиламин при концентрации меньше $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л не обладает каталитическими свойствами. Расчет k_1 и k_2 выполняли по методу Фроста-Швемера [9]. Ошибка в определении k_1 обычно не превышала 2—4%, а в определении k_2 — 5—10%.

Ивановский химико-технологический
институт
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
2. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 2028, 1972.
3. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова, Высокомолек. соед., Б13, 459, 1971.
4. Л. В. Курицын, В. М. Курицына, Химия и химич. технол., 15, 844, 1972.
5. Современные проблемы физической органической химии, под ред. М. Е. Вольпина, «Мир», 1967, стр. 506.
6. Н. К. Воробьев, Л. В. Курицын, Химия и химич. технол., 7, 930, 1964.
7. Л. В. Курицын, Химия и химич. технол., 13, 48, 1970.
8. Н. К. Воробьев, Л. В. Курицын, Химия и химич. технол., 7, 34, 1964.
9. A. A. Frost, W. C. Schwemer, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1268, 1952.

УДК 541.64:537.226

ДИПОЛЬНО-СЕГМЕНТАЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕОТВЕРЖДЕННЫХ ПОЛИЭПОКСИДАХ

*A. П. Стецэвский. В. К. Иващенко, Л. В. Тарасова,
Г. А. Сорокин*

Диэлектрические свойства отверженных полиэпоксидов и механизм дипольно-групповой релаксации в них изучались ранее в работах [1—5].

В данной работе приведены результаты изучения процессов дипольно-сегментальной релаксации в неотверженных олигомерах нескольких эпоксидов и их растворах в толуоле. Основные физико-химические характеристики изучавшихся олигомеров приведены в табл. 1. Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ_1 и фактора потерь ϵ_2 выполнены на мосте Шерриинга типа TR-9701 и установках, аналогичных описанным в работе [6]. Температуру стеклования T_c определяли методом дифференциального-термического анализа при скорости нагревания 10 град/мин.

Температурные зависимости ϵ_1 и ϵ_2 исследованных олигомеров и растворов аналогичны полученным в работах [7, 8]. Во всех случаях при $T > T_c$ наблюдался релаксационный процесс дипольно-сегментального типа. Из зависимостей $\epsilon_2 = \varphi(T)$, снятых на разных частотах, были определены температуры T_{\max} , соответствующие максимумам фактора диэлектрических потерь. На основании этих данных на рисунке приведены зависимости функций $\lg f = \varphi(1/T)_{\max}$ для исследованных образцов. Эти зависимости оказались нелинейными и, как показала проверка, не могут быть удовлетворительно описаны эмпирической формулой Девидсона — Коула $\tau = C \cdot \exp \frac{U}{R(T - T_{\infty})}$ [9]. Проведенными расчетами было установлено, что экспериментальные зависимости $\lg f = \varphi(1/T)$ с коэффициентом корреляции 0,997 удовлетворяют уравнению

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{U_0}{RT_{\infty}} \operatorname{arth} \frac{T_{\infty}}{T} \quad (1)$$