

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тинус, Пластификаторы, «Химия», 1964, стр. 208.
 2. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Коллоидн. ж., 24, 583, 1962.
 3. В. А. Воскресенский, И. С. Шамсутдинов, Химия и химич. технология, 6, 87, 1958.
 4. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, М. Н. Рафикова, Г. П. Малышева, В. С. Ковалев-чук, Пласт. массы, 1969, № 2, 60.
 5. А. М. Bueche. J. Polymer Sci., 25, 139, 1957.
-

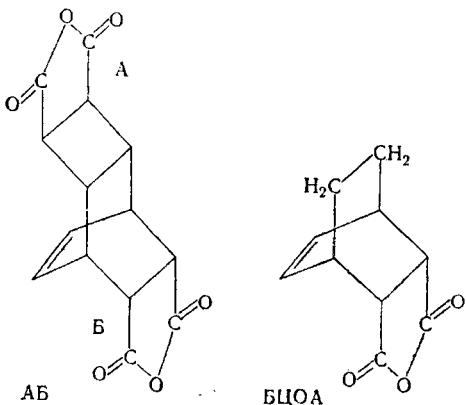
УДК 541(127 + 64) : 547.553

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАНГИДРИДА ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин

Диангидриды алициклических тетракарбоновых кислот несимметричного строения, полученные фотоконденсацией бензола и его производных с малеиновым ангидридом, все шире используют для синтеза термостойких полиимидов двухстадийным методом [1—5]. Однако кинетические закономерности реакции ацилирования ароматических диаминов алициклическими диангидридами, особенно несимметричного строения, в среде полярных аprotонных растворителей, приводящей к получению полиимидокислот, на первой стадии синтеза полиимидов исследованы весьма недостаточно [3]. В работе [6] кинетическими исследованиями было установлено, что особенностью поведения диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот несимметричного строения в реакции с ароматическим диамином является различная реакционная способность ангидридных циклов.

В настоящей работе исследована кинетика взаимодействия несимметричного диангидрида трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (АБ) и ангидрида эндо-бицикло-(2,2,2)-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (БЦОА) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ДАДФЭ) в интервале температур 5—65° в среде сухого ДМФ для выяснения различий в реакционной способности ангидридных циклов А и Б, соединенных с различными фрагментами молекулы АБ.



АБ очищали сублимацией при 260° 6·10⁻³ *torr*, т. пл. 349° (т. пл. 350° [7]). БЦОА перекристаллизован из смеси бензол — петролейный эфир, сублимирован в вакууме, т. пл. 146° (т. пл. 147° [8]). ДАДФЭ очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 186°, ДМФ сушили и перегоняли дважды над P₂O₅ и гидридом кальция.

Кинетику реакции АБ и БЦОА с ДАДФЭ изучали методом ИК-спектрометрии по изменению интенсивности полосы поглощения 1840 см^{-1} , характерной для ангидридного цикла. Измерения проводили на приборе UR-20. Кюветы из фтористого кальция термостатировали непосредственно в приборе. Равные объемы эквимольных растворов реагентов предварительно термостатировали и подавали в кювету через специальный узел смешения, который обеспечивал эквимольность смеси реагентов и заполнение кюветы за время менее 2 сек. Самописец прибора начал стабильную запись кинетической кривой в координатах «пропускание — время» через 5—6 сек. после начала смешения при фиксации сканирующей системы прибора на максимуме полосы поглощения ангидридного цикла 1840 см^{-1} . Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Выполнение закона Ламберта — Бера для полосы 1840 см^{-1} в исследованных системах во всем интервале температур было доказано специальными опытами.

Кинетические кривые в координатах текущая концентрация ангидрида ($a_0 - x$) — время реакции τ строили по калибровочным кривым (рис. 1). Порядок реакции, определенный для температур 25 и 65° , в среднем близок к двум ($1,8$ и $2,2$ соответственно), поэтому линейные анаморфозы кинетических кривых получали согласно уравнению реакции второго порядка в координатах $1/(a_0 - x) - \tau$ (рис. 2). Константы скорости реакции рассчитывали аналитически непосредственно по экспериментальным точкам для быстрого и медленного участков по уравнению

$$k = \frac{\frac{1}{a_0 - x_2} - \frac{1}{a_0 - x_1}}{\tau_2 - \tau_1}$$

Энергии активации определяли графически из зависимости $\lg k f(1/T)$ (рис. 3).

Плавный ход кинетических кривых (рис. 1) указывает на отсутствие каталитического эффекта карбоксильных групп. На линейных анаморфозах кинетических кривых (рис. 2) можно выделить прямолинейный участок. Кинетические параметры взаимодействия АБ и БЦОА с диаминодифениловым эфиром (c_0 в ДМФ 0,086 моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	АБ					БЦОА $k \cdot 10^2, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	
	$k_1 \cdot 10^2, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	$\tau_{0,5}, \text{ сек}$		$k_2 \cdot 10^3, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	$E_1, \text{ ккал}/\text{моль} (K_0^1)$		
		вычис- лено	най- дано				
5	1,28	840	600	2,26	$9,6 \pm 0,5$ ($8,16 \cdot 10^5$)	$7,3 \pm 0,5$ ($1,68 \cdot 10^3$)	
15	2,20	520	720	3,32			
25	4,15	280	420	4,18		0,46	
35	6,22	190	240	7,23		0,86	
45	11,90	100	120	11,15		1,15	
65	24,50	48	50	22,40		1,86	

* $E_{\text{БЦОА}} = 7,2 \pm 0,5 \text{ ккал}/\text{моль}; K_{\text{БЦОА}} = 1,04 \cdot 10^2$.

ток, соответствующий быстрой стадии процесса, переходную область и прямолинейный участок, соответствующий медленной стадии процесса. Переходная область на кривых соответствует 50% превращения исходных ангидридных групп при 25° , но с повышением температуры реакции величина переходной области сокращается, а прямолинейный участок, соответствующий быстрой стадии реакции, распространяется на область со степенью превращения исходных ангидридных групп более 50%. Константы скорости быстрой k_1 и медленной k_2 стадий реакции, а также энергии активации стадий E_1 и E_2 и предэкспоненты K_0^1 и K_0^2 представлены в таблице.

Значения констант скорости k_1 примерно на порядок больше k_2 во всем интервале температур, а их абсолютные значения при 25° соответственно в ~ 100 и 1000 раз меньше константы скорости взаимодействия ДАДФЭ с пиromеллитовым диангидридом в тех же условиях [9]. Энергии активации E_1 и E_2 в 6 и 4,5 раза превосходят энергию активации взаимодействия ДАДФЭ с пиromеллитовым диангидридом ($1,6 \text{ ккал}/\text{моль}$) [10]. Значения констант скорости для БЦОА меньше, чем для медленной стадии реакции

АБ, но энергии активации практически совпадают (таблица). Исходя из структурного соответствия БЦОА и фрагмента молекулы АБ, связанного с циклом Б, а также величин константы скорости и энергии активации, можно заключить, что медленная стадия реакции обусловлена взаимодействием АБ с аминогруппой по ангидридному циклу Б. Сравнивая значения k_1 и k_2 , K_0^1 и K_0^2 , E_1 и E_2 , можно сделать вывод, что ангидридный цикл Б обладает большей электрофильностью, чем А. Однако степень его экра-

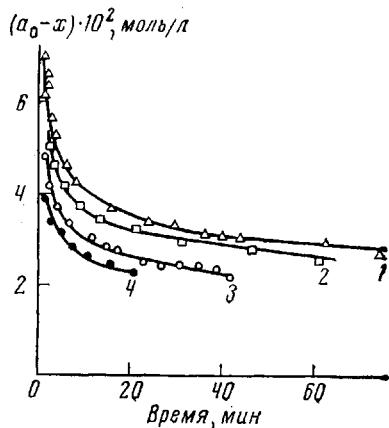


Рис. 1.

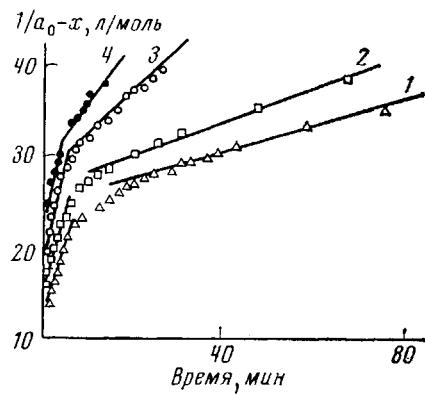


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции АБ с ДАДФЭ в среде ДМФА:
1 — 25, 2 — 35, 3 — 45, 4 — 65°

Рис. 2. Зависимость $1/a_0 - x$ от времени для реакции АБ с ДАДФЭ в среде ДМФ: 1 — 25, 2 — 35, 3 — 45, 4 — 65°

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для быстрой (1) и медленной (2) стадий реакции АБ с ДАДФЭ и БЦОА с ДАДФЭ (3)

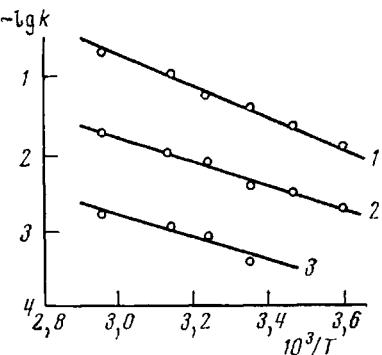


Рис. 3

нирования значительно выше, что и приводит к низкой реакционной способности, определяемой значением константы k_2 .

Пониженная электрофильность цикла А в АБ с избытком компенсируется большим стерическим фактором реакции, о чем свидетельствуют большие константы скорости первой стадии k_1 .

Стерические затруднения в молекуле модели БЦОА еще выше, чем в цикле Б молекулы АБ, что подтверждается малой величиной K_0 БЦОА.

Переходная область, по-видимому, соответствует протеканию реакции одновременно по ангидридным циклам А и Б со сравнимыми скоростями. Времена 50%-ной степени превращения АБ, рассчитанные по найденным константам скорости k_1 , близки к определенным из экспериментальных кривых (таблица).

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
10 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, В. П. Деревянченко, Изв. АН КазССР, серия химич., 6, 51, 1968.

3. В. В. Кудрявцев, Диссертация, 1970.
4. Smith, G. H. Shaler, Пат. США 3649596, 1972.
5. О. А. Алмабеков, Диссертация, 1970.
6. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 220, № 2, 1975.
7. E. Grovenstein, Jr., Durvasula V. Rao, J. W. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1705, 1961.
8. O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem., 460, 98, 1928.
9. К. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
10. В. Д. Мусеев, Н. Г. Аветисян, А. Г. Чернова, А. А. Атрушикевич. Пласт. массы, 1971, № 3, 12.

УДК 541.64 : 547.341

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ 2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, Л. В. Богданова,
И. С. Охриженко**

Фосфорорганические соединения с сопряженной 1,3-диеновой группировкой представляют интерес вследствие возможности получения высокомолекулярных огнестойких полимеров с большим разнообразием свойств в зависимости от структуры исходного мономера [1]. Как известно, моновинильные производные фосфора при радикальной полимеризации обычно образуют низкомолекулярные продукты с неудовлетворительными физико-механическими свойствами [2]. В то же время полимеризация 1-замещенных фосфорсодержащих алкадиенов-1,3 практически не изучена.

В данной работе приведены результаты, полученные при исследовании свободно-радикальной полимеризации эфиров 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты до глубоких степеней превращения.

Диметиловый (ММБФ) и дибутиловый (БМБФ) эфиры 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты, полученные согласно [3], имели константы: n_D^{20} 1,4887, d_4^{20} 1,1015; т. кип. 95°/3 тор и n_D^{20} 1,4712, d_4^{20} 0,9828; т. кип. 118–119°/1 тор соответственно. ДАК очищали перекристаллизацией из метанола; перекись бензоила трижды переосаждали из хлороформа в метанол. Диметилилини перегоняли непосредственно перед употреблением; т. кип. 193°.

Полимеризацию проводили в блоке в ампулах в атмосфере воздуха или азота. Конверсию определяли методом ИК-спектроскопии (см. ниже) и гравиметрически. В последнем случае после охлаждения и растворения содержимого ампул в хлороформе полимер осаждали серным эфиром. Полимеры сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Бромирование и бромидирование полимеров проводили в среде хлороформа и CCl_4 согласно [4, 5]. Галоидированный полимер отфильтровывали и промывали ацетоном. Молекулярный вес определяли методом светорассеяния в метаноле. ИК-спектры снимали в виде растворов в хлороформе или тонких пленок на спектрофотометре ИКС-14А в области 600–3600 см^{-1} . Термомеханическую кривую получали на консистометре Хепплера при нагрузке 0,25 kГ/см^2 и скорости нагревания 1 град/мин. Кривые термомарспада снимали на дerrиватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем.

В качестве аналитической полосы при изучении полимеризации методом ИК-спектроскопии использовали полосу при 929 см^{-1} внешнеплоскостных деформационных колебаний группы $=\text{CH}_2$ [6], изменяющуюся в процессе полимеризации. Благодаря предварительно установленной выполнимости закона Бугера — Ламберта — Бера для данного случая концентрацию мономера на каждой стадии процесса полимеризации определяли по изменению оптической плотности полосы при 929 см^{-1} . Пробы полимер-мономерной смеси отбирали через определенные промежутки времени. ИК-спектры их снимали в виде точно приготовленных 2,5%-ных растворов в хлороформе. Для каждого случая определяли оптическую плотность полосы при 929 см^{-1} и по калибровочной кривой (рис. 1) проводили пересчет на содержание мономера. Для построения калибровочной кривой готовили серию эталонных образцов, представляющих собой искусственно