

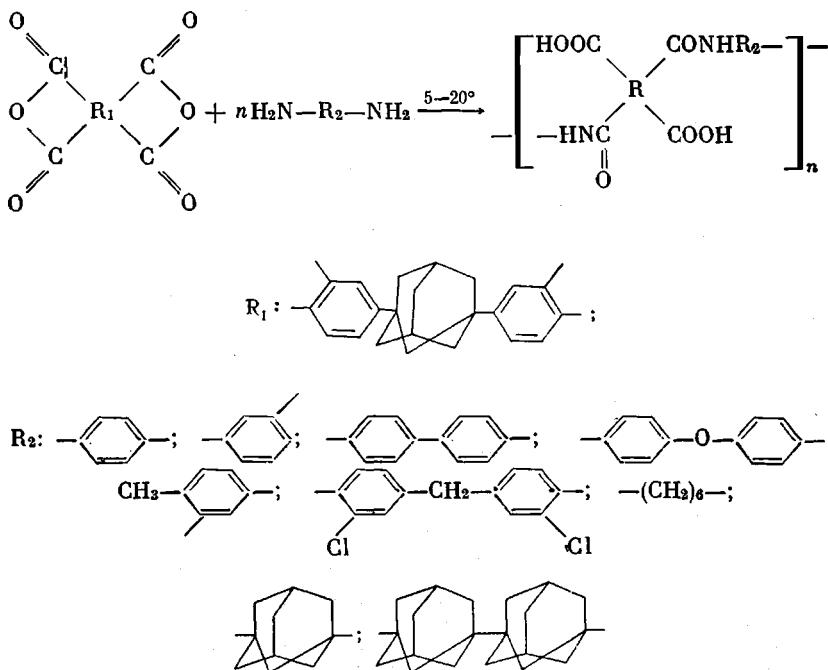
УДК 541.64:546.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

*C. С. Новиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков,
С. С. Радченко*

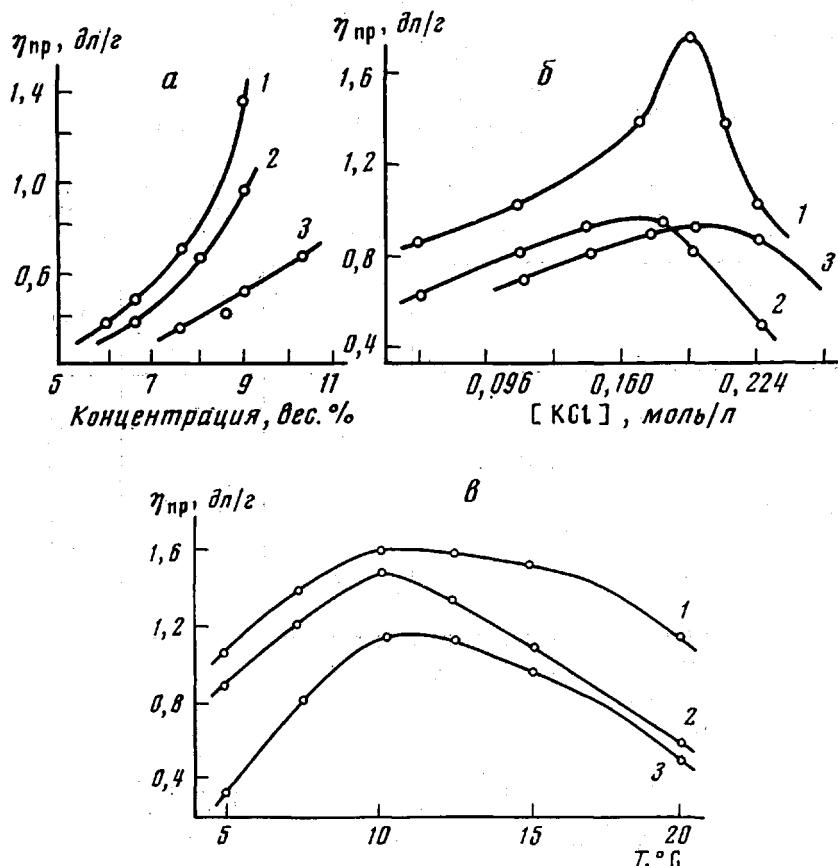
Показано, что использование системы аprotонный растворитель – неорганическая соль является эффективным способом получения растворимых высокомолекулярных полiamидокислот на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических диаминов.

Ранее было сообщено [1] о синтезе полiamидокислот (ПАК) и полиимидов из диаминов ряда адамантана и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. В настоящей работе описано получение ПАК на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических, алифатических или адамантансодержащих диаминов. Синтез указанных полимеров осуществляли при медленном добавлении эквимольного количества диангидрида тетракарбоновой кислоты к раствору диамина в аprotонном растворителе



Нами установлено, что при получении ПАК из диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических, алифатических или

адамантансодержащих диаминов уже в начальный период реакции образуются гелеобразные продукты, нерастворимые при длительном перемешивании. Аналогичного явления не наблюдается при использовании в реакции ацилирования диаминов диангидридами ароматических, алифатических или алициклических тетракарбоновых кислот [2]. Известно, что для получения ароматических полиамидов с высокими значениями приведенной вязкости [3] и образования растворимых полиаминоамидокислот [4] было успешно использовано введение в реакционную среду неорганической соли. Учитывая литературные данные, для синтеза растворимых ад-



Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ных растворов полииамидокислот на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и 4,4'-диаминодифенилового эфира от концентрации реагентов (*a*), KCl (*b*) и от температуры процесса (*c*) при проведении его в N-метил-2-пирролидоне (1), DMAA (2) и DMF (3); продолжительность процесса 4 часа, концентрация исходных веществ 9% (*b*, *c*); $[KCl] = 0,173$ моль/л (*a*, *b*), температура 10° (*a*, *b*); $\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ных растворов определяли при 25° в растворителе, в котором получали ПАК

мантансодержащих ПАК нами использована система аprotонный растворитель — хлористый калий.

Для выяснения закономерностей синтеза ПАК на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и 4,4'-диаминодифенилового эфира в присутствии KCl и нахождения оптимальных условий получения полимеров было изучено влияние некоторых факторов на процесс их образования. Установлено, что оптимальная концентрация диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и 4,4'-диаминодифенилового эфира зависит от природы используемого растворителя. Как видно из рисунка, *a*, приведенная вязкость растворов полимеров увеличивается с воз-

растанием концентрации исходных компонентов в реакционной смеси до 8–9%, однако дальнейшее увеличение их концентрации приводит к гелеобразованию. Максимальные значения приведенной вязкости растворов ПАК достигаются в разных растворителях при различной концентрации реагирующих веществ. Этот факт можно объяснить различной сольватирующей способностью используемых растворителей [5] и различной растворимостью в них ПАК.

Исследование влияния концентрации KCl на приведенную вязкость растворов ПАК показало, что существует оптимальное значение указанной величины, отклонение от которой приводит к получению полимеров с меньшим значением $\eta_{\text{пр}}$ (рисунок, б). Вероятно, увеличение вязкости растворов полимеров с возрастанием концентрации KCl в реакционной смеси связано с улучшением растворимости ПАК. Наоборот, уменьшение $\eta_{\text{пр}}$ адамантансодержащих полимеров при содержании KCl сверх оптималь-

**Условия получения и значения $\eta_{\text{пр}}$ ПАК на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических диаминов
(Растворитель – N-метилпирролидон, [KCl]=1 моль/моль диамина)**

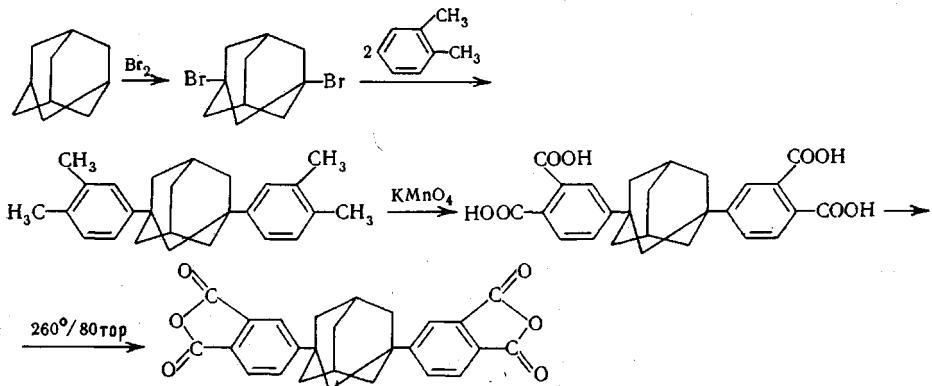
Диамин	Концентрация исходных компонентов, вес. %	Продолжительность реакции, часы	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$
<i>n</i> -Фенилендиамин	5,0	4,0	4,80
Бензидин	5,0	4,0	3,30
4,4'-Диаминодифениловый эфир	6,5	4,0	2,20
<i>m</i> -Фенилендиамин	7,5	6,0	1,72
<i>m</i> -Толуилендиамин	9,5	4,0	1,59
3,3'-Дихлор-4,4'-диаминодифенилметан	12,0	4,0	0,19

ного можно объяснить их «высаливанием» из раствора аналогично полiamидам [3]. Анализ зависимостей (рисунок, б) показывает, что максимальным значениям приведенной вязкости растворов ПАК в различных растворителях соответствуют близкие значения концентрации KCl. Проведенными расчетами установлено, что максимумы на кривых рисунка, б соответствуют содержанию одной молекулы KCl на одно звено полимера. Несколько различающееся значение оптимальной концентрации KCl, по-видимому, связано с различной его растворимостью в использованных аprotонных растворителях. Полученная температурная зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПАК (рисунок, в) соответствует аналогичным зависимостям, описанным в литературе [6, 7].

В результате реакции ацилирования *n*- и *m*-фенилендиаминов, бензидина, 4,4'-диаминодифенилового эфира, *m*-толуилендиамина, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана диангидридом 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана в системе аprotонный растворитель – KCl образуются ПАК, которые являются растворимыми, и в большинстве случаев имеют высокие значения приведенной вязкости (таблица). При взаимодействии того же диангидрида с 1,6-гексаметилендиамином, 1,3-диаминоадамантаном или 3,3'-диамино-1,1'-диадамантилом не удалось получить растворимых ПАК.

Исходные вещества. Используемые для синтеза ПАК ароматические диамины и аprotонные растворители очищали по известным методикам. Константы этих веществ совпадали с литературными данными. 1,3-Диаминоадамантан получали по методике [8], перегоняли при атмосферном давлении; т. пл. 162–163° (162° [8]); 3,3'-диамино-1,1'-диадамантил синтезировали по реакции Риттера из 3,3'-дибром-1,1'-диадамантила с последующим омылением 3,3'-диацетамино-1,1'-диадамантила по методу [9]; диамин очищали возгонкой при 150°/1 тор; т. пл. 185–187° (178–182° [9]).

Синтез диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана (т. пл. 237--238°) осуществляли в соответствии со схемой



Синтез полiamидокислот. В четырехгорлую колбу, снабженную трубкой для ввода аргона, загружали 0,325 г (0,0016 моля) 4,4'-диаминодифенилового эфира, 0,135 г (0,0018 моля) KCl и 10,5 мл DMAA. После растворения диамина и KCl добавляли порциями 0,697 г (0,0016 моля) диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана (причем каждую последующую порцию добавляли после полного растворения предыдущей). Реакцию проводили при 16°. Через 4 часа приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера достигала 1,47 дп/г.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
6 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *Б16*, 155, 1974.
2. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., *Б10*, 111, 1968.
4. С. И. Белых, Э. Ф. Зимбовская, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., *А14*, 1215, 1972.
5. Л. С. Бублик, В. Д. Мусеев, А. Г. Чернова, В. Ф. Пилева, А. П. Некрасова, Пласт. массы, 1972, № 3, 10.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
7. Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.
8. С. С. Радченко, А. П. Хардин, И. А. Новаков, Т. С. Кондрашова, Функциональные органические соединения и полимеры, Труды Волгоградского политехнич. ин-та, 1972, стр. 43.
9. Н. В. Климова, М. И. Шмарьян, А. П. Арендарук, А. П. Сколдинов, Химико-фармацевт. ж., 1967, № 8, 22.