

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

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

В продолжение работ, начатых ранее [1, 2], нами изучены закономерности образования полиамидокислот на основе 1,3-диамино-, 1,3-бис-(аминометил)-, 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантана, 3,3'-диамино-1,1'-диадамантила и диангидридов пиромеллитовой и 3,3', 4,4'-бензофенонитет-ракарбоновой кислот. Было показано [3, 4], что между скоростью ацилированияmono- и диаминов и их основностью существует прямолинейная зависимость. В связи с этим была определена основность адамантансодержащих диаминов и установлено, что исследуемые вещества по основности приближаются к алифатическим диаминам.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что закономерности образования полиамидокислот на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов ряда адамантана во многом соответствуют описанным в литературе. Однако синтез адамантансодержащих полиамидокислот имеет ряд особенностей. В частности, в процессе получения полимеров при использовании в качестве исходных соединений 1,3-диаминоадамантана, 1,3-бис-(аминометил)адамантана, 3,3'-диамино-1,1'-диадамантила и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в начальный период реакции происходит образование белого осадка, медленно растворяющегося при перемешивании. Аналогичное явление замечено при применении в качестве одного из исходных соединений алифатических диаминов [5] и не наблюдается в случае использования ароматических диаминов и 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантана. Наблюдаемое явление должно отразиться на кинетике реакции ацилирования аминов ряда адамантана.

В зависимости от строения используемого диамина, диангидрида тетракарбоновой кислоты и природы аprotонного растворителя полученные полиамидокислоты образуют вязкие растворы, часто переходящие в гели (например, при взаимодействии 1,3-диаминоадамантана с пиромеллитовым диангидридом в растворе в ДМФ) или образующиеся полимеры выпадают из раствора (например, при взаимодействии 3,3'-диамино-1,1'-диадамантила с пиромеллитовым диангидридом). Таким образом, адамантансодержащие полиамидокислоты обладают различной растворимостью, но в общем растворяются в аprotонных растворителях хуже по сравнению с соответствующими полимерами на основе ароматических диаминов.

Следовало ожидать [3, 4], что высокая основность адамантансодержащих диаминов должна способствовать получению высокомолекулярных полиамидокислот. Однако значение приведенной вязкости 0,5%-ных растворов полиамидокислот на основе 1,3-диаминоадамантана, 3,3'-диамино-1,1'-диадамантила и пиромеллитового диангидрида составляет соответственно 0,24 и 0,40 дL/g.

Очевидно, образование адамантансодержащих полиамидокислот с низкими значениями приведенной вязкости можно объяснить как их плохой растворимостью в аprotонных растворителях, так и кинетическими причинами. В частности, при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с 1,3-диаминоадамантаном, 1,3-бис-(аминометил)адамантаном и 3,3'-диамино-1,1'-диадамантилом скорость реакции ацилирования может лимитироваться не основностью используемых диаминов [3, 4], а силой N — H кислот ряда адамантана. Сила таких кислот определяется большим электронодонорным эффектом адамантиленового радикала [6] и стерическим фактором [7].

Используемые для синтеза полиамидокислот в качестве растворителей ДМФ, N-метил-2-пирролидон (МП) и DMAA сушили и перегоняли в вакууме над фосфорным ангидридом. Температуры кипения растворителей соответствовали литературным данным. Исходные мономеры перед опытом подвергали многократной очистке, их константы согласуются с литературными данными: диангидрид пиромеллитовой кислоты — т. пл. 286—287°, диангидрид 3,3', 4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты — т. пл. 226—232°.

1,3-Диаминоадамантан синтезировали по методике [2], очищали возгонкой и перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении с выходом 65% теоретич. Т. пл. 162—164°, т. кип. 266—268°. Эквивалентная молекулярная масса, определенная титрометрически, равна 166. 3,3'-Диамино-1,1'-диадамантан получали из 3,3'-дибром-1,1'-диадамантила по реакции Риттера [8].

Синтез полимера. 0,318 г (0,001 моля) 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантана растворяли в 4,3 мл МП при температуре 16°, прибавляли порциями 0,322 г (0,001 моля) диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты. Время синтеза — 4 часа. По окончании реакции полимер осаждали из раствора ацетоном, отфильтровывали, промывали и сушили при комнатной температуре в вакууме. Выход полимера количественный. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полиамидокислоты в МП при 25° равна 0,78 дж/г.

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

Поступила в редакцию
8 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *B16*, 155, 1974.
2. С. С. Радченко, А. П. Хардин, И. А. Новаков, Т. С. Кондрашова, Функциональные органические соединения и полимеры, Тр. Волгоградск. политехн. ин-та, 1972, стр. 43.
3. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.
4. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. Р. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., *A16*, 2081, 1974.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972, стр. 257.
6. И. Б. Можейко, И. С. Яновская, Я. Ю. Полис, Ж. общ. химии, *41*, 1633, 1971.
7. В. В. Севостьянова, М. М. Краюшкин, А. Г. Юрченко, Успехи химии, *39*, 1721, 1970.
8. Н. В. Климова, М. И. Шмарьян, А. П. Арендарук, А. П. Сколдинов, Химико-фармацевт. ж., 1967, № 8, 22.

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

О. Е. Ольховик, Е. М. Бляхман

Зависимость скорости полимеризации ненасыщенных мономеров от давления широко изучена в связи с тем, что она имеет существенное практическое и теоретическое значение. Процессы превращения полифункциональных реакционноспособных олигомеров в полимеры сетчатого строения в этом аспекте изучены мало. Вместе с тем исследование влияния изменения объема на скорость и степень завершенности реакций образования трехмерных сетчатых полимеров представляет несомненный интерес (до настоящего времени известны данные о влиянии на скорость только температуры).