

Определение хлоргидринных групп по элементарному хлору, а также дегидрохлорирование показывают, что в зависимости от условий алкилирования ПС их содержание в составе ПСА меняется от 1,2 до 4,9 %. Повышение температуры реакции и количества алкилирующего агента способствуют росту доли хлоргидринных групп в составе полимера (таблица), причем последнее сопровождается увеличением теплостойкости, удельной ударной вязкости, и наконец, разрывной прочности образцов алкилированного ПС. Данная зависимость нарушается лишь для образца, полученного в присутствии большого количества (37 вес. %) катализатора. Это, очевидно, обусловлено тем, что данный образец, как было показано при рассмотрении кривых ММР, значительно больше подвержен деструкции, чем другие образцы.

Сумгайитский филиал института  
нефтехимических процессов  
им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзербССР

Поступила в редакцию  
15 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Садых-заде, Р. А. Исмайлова, А. В. Рагимов, К. А. Асланов. Пласт. массы, 1974, № 6, 66.
2. Методы исследования полимеров, под ред. М. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1971, стр. 342.

УДК 541.64 : 547.463.4

### О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАНГИДРИДОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Б. А. Жубанов, Л. Б. Рухина, П. Е. Мессерле

Исследование относительной реакционной способности диангидридов в реакции ацилирования аминов при синтезе полiamидокислот встречает определенные трудности ввиду быстроты протекания процесса. В последнее время появились работы, в которых эта задача решается исследованием кинетики реакции ацилирования методом ИК-спектроскопии [1—3]. Относительную реакционную способность мономеров можно оценить также при совместной поликонденсации по содержанию фрагментов сомономеров в полимере [4].

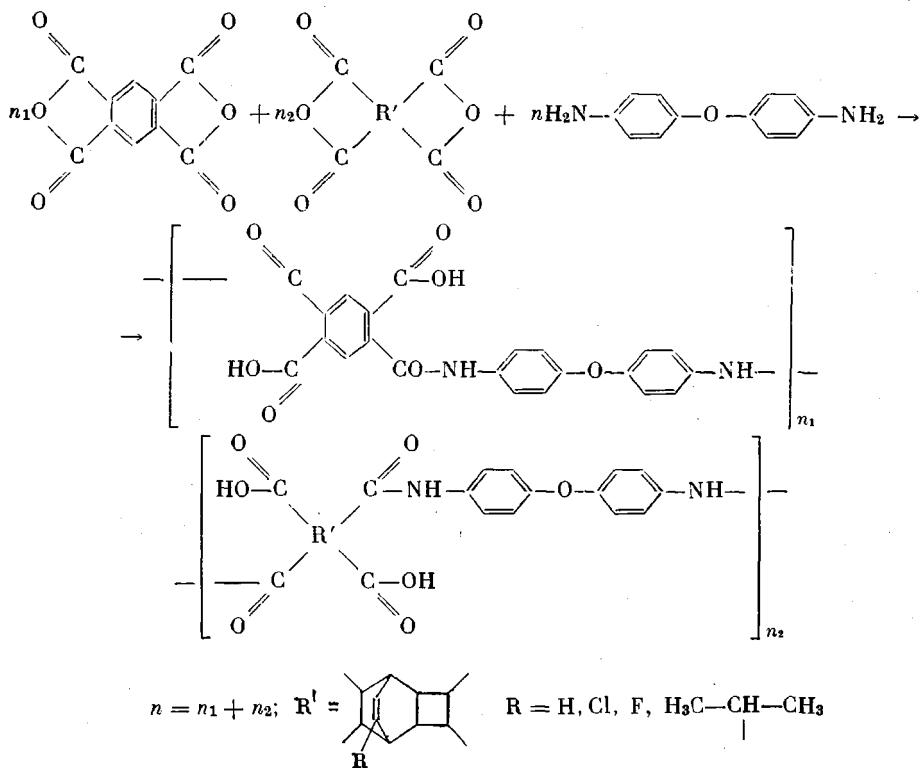
В настоящей работе приведены результаты определения относительной реакционной способности пиromеллитового диангидрида и диангидридов трициклодесцентетракарбоновых кислот при совместной поликонденсации их с 4,4'-диаминодифениловым эфиром.

Пиromеллитовый диангидрид (ПМДА) очищали сублимацией; т. пл. 284°. Диангидрид трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-деп-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола (АБ)) и его производные с заместителями в положении 7 у двойной связи — фотом (АФБ), хлором (АХБ), изопропилом (АИ) получали по реакции дленового синтеза из малеинового ангидрида, бензола или его гомологов [5]. АБ очищали сублимацией; т. пл. = 349°. АФБ, АХБ, АИ очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида; т. пл. = 312, 302 и 241° соответственно. 4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали сублимацией, т. пл. 190°.

Сополиамидокислоты получали, добавляя смесь порошкообразных диангидридов, взятых в соотношениях 0,2 : 0,8; 0,35 : 0,65; 0,5 : 0,5; 0,65 : 0,35 и 0,8 : 0,2 к раствору ДАДФЭ в ДМСО при 25°. Сополимеры выделяли осаждением в ацетон. Состав сополиамидокислот определяли, исходя из спектров ЯМР высокого разрешения. Спектры ЯМР снимали на спектрофотометре ZKR-60 для 10%-ных растворов в ДМСО с внутренним стандартом — тетраметилсиланом. Интегральные интенсивности сигналов определяли графическим и весовым методами. Сходимость результатов определения  $\pm 2\%$ .

Кинетику реакции исследовали методом ИК-спектроскопии при 25° по методике [3].

Реакцию диангидридов с ДАДФЭ можно представить схемой



Предварительными опытами было показано, что в полиамидокислотах химические сдвиги протонов карбоксильных групп, присоединенных к бензольному ядру и к алициклическому кольцу, существенно отличаются. Как видно из рис. 1, в спектре ЯМР химический сдвиг протона карбоксильной группы, образовавшейся из пиromеллитового диангидрида, равен 10,50 м.д., а протона карбоксильной группы алициклических фрагментов находится в пределах 9,70—10,05 м.д. Интегральная интенсивность сигналов пропорциональна относительному содержанию остатков исходных диангидридов в сополимере (рис. 1, спектр 4). Сравнение интегральных интенсивностей сигналов (отношение площадей пиков) позволяет количественно определять содержание остатков исходных диангидридов в сополиамидокислотах.

Следует отметить, что к настоящему времени опубликован ряд статей, в которых метод ЯМР использован для определения состава и строения поликонденсационных сополимеров [6—8], однако работ, касающихся применения этого метода для исследования сополиамидокислот, нами в литературе не найдено.

Как видно из рис. 2, разница в активности диангидридов проявляется в изменении состава сополимеров лишь на начальных стадиях процесса. Поэтому для оценки сравнительной реакционной способности диангидридов, определяли состав сополиамидокислот при неглубоких степенях пре-

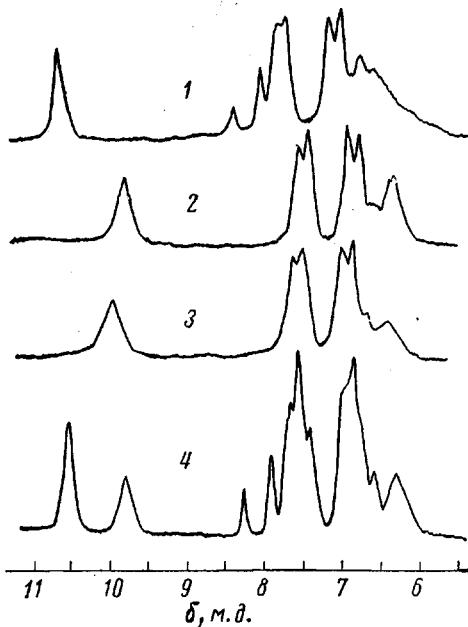


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР высокого разрешения полиамидокислот на основе ДАДФЭ и диангидридов: 1 — ПМДА, 2 — АБ, 3 — АХБ, 4 — равномольной смеси АХБ и ПМДА

Рис. 2. Зависимость содержания звеньев ПМДА ( $m_1$ ) в сополиамидокислоте на основе ПМДА и АБ от продолжительности синтеза при равномольном соотношении диангидридов

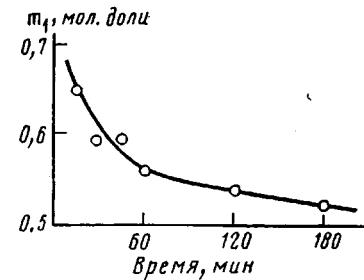
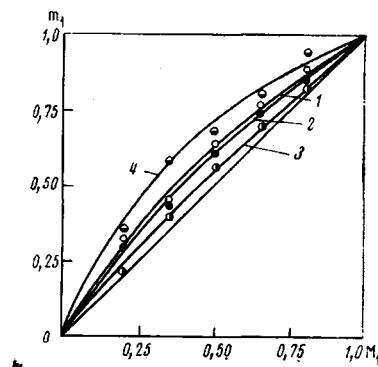


Рис. 2

вращения. С этой целью их выделяли через 10—15 мин. после начала синтеза при достижении  $[\eta] \approx 0,1 \text{ дL/g}$  (в ДМФ).

Из рис. 3 видно, что при взаимодействии ПМДА и алициклических диангидридов с ДАДФЭ сополимеры во всех случаях обогащены фрагментами ПМДА. Причем, если разница в составах сополимеров и исходной смеси в случае использования АФБ и ПМДА незначительная (кривая 3), то для системы АК — ПМДА эта разница в составах увеличивается (рис. 3, кривая 4).

Рис. 3. Зависимость состава сополиамидокислот от состава исходной смеси ПМДА с АБ (1), АХБ (2), АФБ (3) и АК (4).  $M_1$  и  $m_1$  — содержание ПМДА и его звеньев в исходной смеси и в сополиамидокислоте соответственно



Для каждого состава исходной смеси сомономеров, исходя из дифференциального уравнения состава сополимеров [9], определяли константы сополиконденсации. Типичный расчет усредненной константы сополиконденсации  $r_{cp}$  приведен в таблице.

Величины  $r_{cp}$  для исследованных пар диангидридов имеют следующие значения: ПМДА + АФБ — 1,21; ПМДА + АХБ — 1,60; ПМДА + АБ — 1,71; ПМДА + АК — 2,28.

Увеличение константы сополиконденсации свидетельствует о понижении относительной реакционной способности алициклических диангидридов по сравнению с ПМДА. Сравнение найденных констант  $r_{cp}$  позволяет расположить исследованные диангидриды по убыванию их активности

**Константы сополиконденсации ПМДА ( $M_1$ ), АБ ( $M_2$ ) и ДАДФЭ**

Содержание диангидридов в исходной смеси, мол. доли		Содержание фрагментов диангидридов в сополимере, мол. доли		$\alpha_1 = \frac{M_1}{M_2}$	$\alpha_2 = \frac{m_1}{m_2}$	$r = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$
$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$			
0,80	0,20	0,885	0,115	4,0	7,7	1,90
0,65	0,35	0,765	0,235	1,86	3,26	1,75
0,50	0,50	0,625	0,375	1,00	1,67	1,67
0,35	0,65	0,465	0,535	0,54	0,87	1,62
0,20	0,80	0,285	0,715	0,25	0,40	1,61

$r_{cp} = 1,71$

при взаимодействии с ДАДФЭ в ряд: ПМДА > АФБ > АХБ > АБ > АК.

Диангидриды алициклических тетракарбоновых кислот имеют несимметричное строение и реагируют с ДАДФЭ в две стадии [3]. Быстрая стадия реакции для всех изученных диангидридов заканчивается за время  $< 5$  мин. Ниже приводятся константы скорости реакции ДАДФЭ с диангидридами, полученные ИК-спектроскопическим методом для второй, медленной, стадии реакции (л/моль·сек): ПМДА [1] — 5,97; АФБ —  $9,5 \cdot 10^{-3}$ ; АБ [3] —  $6,4 \cdot 10^{-3}$ ; АК —  $2,69 \cdot 10^{-3}$ .

Исследованные диангидриды по уменьшению констант скоростей располагаются в ряд относительной активности, совпадающий с рядом, полученным из сравнения констант сополиконденсации.

Таким образом, двумя независимыми методами оценена относительная реакционная способность диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
19 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, И. А. Адроева, Н. Н. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
2. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 220, 362, 1975.
3. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Высокомолек. соед., B17, 560, 1975.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B14, 457, 1972.
5. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, Д. К. Салтыбаев, Acta chim. acad. Sci., 81, 323, 1974.
6. В. А. Васнеев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 41, 2194, 1973.
7. P. A. Curnick, M. E. B. Jones, Brit. Polymer J., 5, 21, 1973.
8. О. В. Смирнова, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Н. Г. Урман, С. Г. Алексеева, В. А. Байрамов, В. М. Гладышев, Высокомолек. соед., A17, 2415, 1975.
9. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 48.