В результате комплексообразования сульфидная связь в циклических ароматических сульфидах приобретает подвижность и раскрывается при температурах ~200°, как это имеет место при переарилировании дифенилсульфида [1, 2]. Однако в отличие от дифенилсульфида и тиантрена разрыв сульфидной связи в феноксатине и дибензтиофене не сопровождается выделением бензола, а рост олигомерной цепи в целом происходит по механизму полиприсоединения.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, С. А. Ненашев, В. В. Коршак,* Авт. свид. 509619, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 13, 93.
2. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин,* Высокомолек. соед. *А19*, 2754, 1977.
3. *R. T. Hawkins,* Пат. США 4046794, 1977, Chem. Abstrs, *87*, 168798, 1977.
4. *R. T. Hawkins,* Makromolecules, *9*, 189, 1976.
5. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин,* В сб. Итоги науки и техники, Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНИТИ, т. 11, 1977, стр. 54.
6. *G. F. L. Ehlers, K. R. Fish, W. R. Powell,* J. Polymer Sci., *7, A-1*, 2955, 1969.
7. *C. M. Suter, J. P. C. McKenzie, C. E. Maxwell,* J. Amer. Chem. Soc., *58*, 717, 1936.
8. *K. Fries, W. Vogt,* Liebigs Ann. Chem., *381*, 320, 1911.
9. *G. Dougherty, P. O. Hammond,* J. Amer. Chem. Soc., *57*, 117, 1935.
10. *S. Turner, A. Shepport,* J. Chem. Soc., *127*, 547, 1920.

УДК 541(127+64):542.954

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИИМИДОВ

Маличенко Б. Ф., Бородин А. Е.

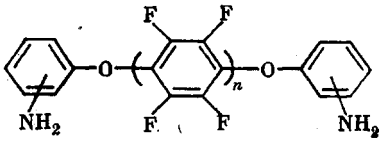
Полиимиды обладают высокой термической устойчивостью и находят разнообразное практическое применение [1, 2], но они относительно легко гидролизуются, что ограничивает области их использования. Можно было ожидать, что введение атомов фтора в макроцепи полиимидов повысит их устойчивость к гидролизу. Этот прием приводит к успеху в ряду полиамидов и полиуретанов [3].

Фторсодержащие полиимиды практически не изучены. В немногочисленных публикациях описаны полиимиды на основе фторсодержащих диаминов: октафторгексаметилендиамина [4], α,ω-ди-(*м*-аминофенил)перфторполиоксиалкиленов [5—7], тетрафтор-*м*- или *п*-фенилендиаминов [8]. Последние термически неустойчивы и при 400° теряют 8% массы. Октафторбензидин не реагирует с пиромеллитовым диангидридом [9].

Кинетика ацилирования фторсодержащих диаминов ангидридами тетракарбоновых кислот, а также кинетика циклодегидратации промежуточно образующихся полиамидокислот до полиимидов не изучена.

При ацилировании аминов ангидридами кислот [10] наблюдается линейная зависимость между логарифмами констант скоростей ацилирования и основностью аминов. Следовательно, для повышения реакционной способности необходимо увеличить основность фторсодержащих диаминов, отделив, например, фторированные заместители от аминогрупп каким-нибудь нефторированным фрагментом.

В настоящем сообщении рассмотрена кинетика начальных стадий ацилирования пиромеллитовым диангидридом фторсодержащих диаминов строения



где n=1 (I), n=2 (II); *о*-NH_2(а), *м*-NH_2(б), *п*-NH_2(в). Определены также константы скоростей стадии циклодегидратации промежуточно образующихся полиамидокислот до полиимидов.

Исходные продукты. Диамины синтезировали по известной методике [11]. Использовали мономеры с т. пл., °С: 174–176 (Iа), 178–179 (Iб), 184–186 (Iв), 118–120 (IIа), 138 (IIб), 135–136 (IIв). Диангидрид пиромеллитовой кислоты очищали двукратной возгонкой в вакууме. ДМФ очищали и обезвоживали обычными методами.

Кинетика образования полиамидокислот. Измерения проводили на спектрофотометре UR-20 при 25±0,5° в кювете из CaF_2 толщиной 230 *мкм*. Реакционную кювету в течение 2–3 сек. заполняли эквимольными количествами реагентов через специальное приспособление, обеспечивающее их надежное перемешивание. Концентра-

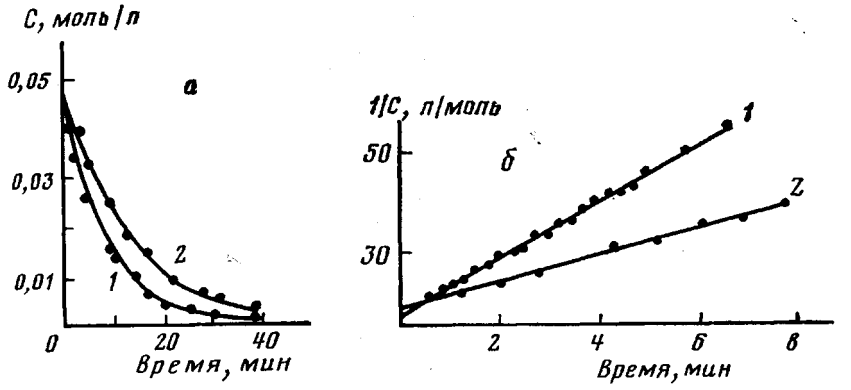


Рис. 1. Кинетические кривые реакции пиромеллитового диангидрида с фторсодержащими диаминами (*а*) и зависимость обратных концентраций реагентов от времени (*б*). Диамины: *1* – Iб, *2* – Iа

ция мономеров в обезвоженном ДМФ (содержание воды <0,02%) составляла 0,04–0.05 *моль/л*. Оптические плотности полосы поглощения ангидридных групп (1858 $см^{-1}$) пересчитывали в концентрации в соответствии с законом Ламберта-Бера, который выполняется в области исследованных концентраций. Погрешность определения значений k не превышала 5%. Результаты приведены на рис. 1 и в таблице.

Основность диаминов и константы скоростей реакции образования полиамидокислот (ПАК) и полиимидов (ПИ)

Диамин	pK_a	ПАК	ПИ
		k, *л/моль·сек*	k, $сек^{-1}$
Iа	4,15	0,420	–
Iб	3,50	0,083	0,063
Iв	5,00	3,400	0,580
IIб	3,45	0,076	0,044
IIв	4,70	1,600	0,340

Кинетика образования полиимидов. Пленки полиамидокислот толщиной 5–7 *мкм* отливали из концентрированных растворов в ДМФ и высушивали. Образец пленки размером 15×30 *мм* закрепляли в рамку из фольги. Циклодегидратацию проводили в специальной камере при 160°. Температуру термообработки фиксиро-

вали с точностью ±0,5°, время – ±2 сек. Во время термообработки пленку быстро извлекали из камеры, регистрировали при комнатной температуре ИК-спектр в области 720 $см^{-1}$ и снова помещали в камеру. Результаты приведены на рис. 2 и 3 и в таблице.

На рис. 1, *а* приведены кинетические кривые реакции некоторых фторсодержащих ароматических диаминов с пиромеллитовым диангидридом. Показано [12], что реакция образования полиамидокислот обратима. Тем не менее попытки обработать кинетические кривые при использовании концентрации реагирующих веществ 0,05 *моль/л* по схеме обратимой реакции второго порядка не привели к успеху [13]. Поэтому их обрабатывают по уравнению необратимой реакции второго порядка [13, 14]. Мы тоже применили последний прием и получили значения k, приведенные в таблице. В данном случае скорость процесса определяется типичным для поликонденсации уравнением для реакции второго порядка. В качестве примера на рис. 1, *б* показаны зависимости $1/C$ от времени для реакции диангидрида пиромеллитовой кислоты с диаминами Iа и Iб (C — концентрация диангидрида пиромеллитовой кислоты).

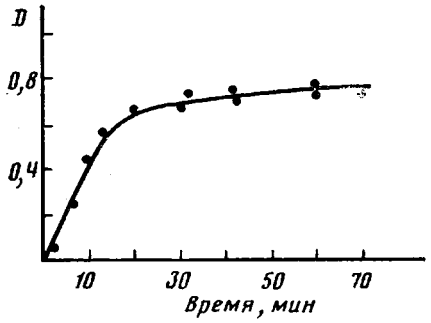


Рис. 2. Кинетическая кривая процесса имидизации полиамидокислоты на основе диамина Iб

Диамины II обладают меньшей реакционной способностью по отношению к диангидриду пиромеллитовой кислоты по сравнению с диаминами I; это может быть связано с различной основностью этих диаминов. Значения pK_a диаминов, определенные по методике [14], приведены в таблице.

Уменьшение основности диаминов II по сравнению с диаминами I обусловлено нарушением копланарности их молекул из-за сильного дипольдипольного взаимодействия атомов фтора в *орто*-положениях дифенильной группы. Поэтому в диаминах II в заметной степени проявляется электроноакцепторный индукционный эффект тетрафторфениленовых групп.

Диамины Iв и IIв можно представить как производные анилина со сложными заместителями — $OC_6F_4OC_6H_4NH_2$ и $-O(C_6F_4)_2C_6H_4NH_2$ соответственно. Использовав найденные значения k (таблица), k_0 и ρ для реакции *пара*-производных анилина с пиромеллитовым диангидридом в ДМФ при 25° из работы [15], мы нашли величины σ-констант названных заместителей, равными +0,010 и +0,106 соответственно.

В диамине Iв электронное влияние от аминогрупп к атомам фтора передается по механизму сопряжения [16]. Диамины Iб и IIб, у которых сопряжение отсутствует, обладают близкой реакционной способностью по отношению к диангидриду пиромеллитовой кислоты (таблица).

Для оценки реакционной способности фторсодержащих полиамидокислот изучена кинетика их имидизации в изотермических условиях (160°) для начальной стадии процесса при глубине превращения 30—40%. В качестве примера на рис. 2 приведена кинетическая кривая имидизации ПАК на основе диамина Iб, представленная в координатах «оптическая плотность полосы поглощения при 720 $см^{-1}$ — время». Кривая имеет типичный для процесса имидизации ПАК характер. С увеличением степени циклизации скорость процесса уменьшается.

Использовав метод Крейца [17], по которому кинетическую кривую разбивают на участки, описываемые уравнением реакции первого порядка, вычислили константы скоростей процесса имидизации фторсодержа-

щих ПАК. Для ПАК на основе диаминов I кривые строили в координатах $\ln\frac{D_{макс}}{D_{макс}-D}=f(\tau)$, где τ — время реакции, $D_{макс}$ — максимальная оптическая плотность полосы поглощения при 720 $см^{-1}$, D — оптическая плотность ее за время реакции. Для определения $D_{макс}$ после окончания кинетических измерений образцы выдерживали при 300° до прекращения процесса (пример приведен на рис. 3,*а*).

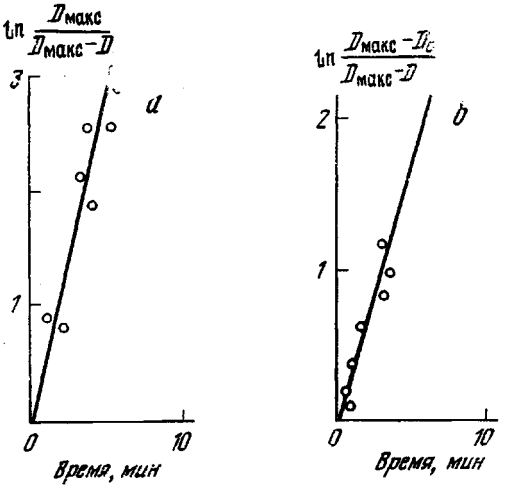


Рис. 3. Зависимость $\ln\frac{D_{макс}}{D_{макс}-D}$ (*а*) и $\ln\frac{D_{макс}-D_0}{D_{макс}-D}$ (*б*) от продолжительности имидизации полиамидокислот на основе диаминов Iв (*а*) и IIв (*б*)

Оказалось, что ПАК на основе диаминов II имеют поглощение в области 727 $см^{-1}$. Поэтому в данном случае кривые строили в координатах $\ln\frac{D_{макс}-D_0}{D_{макс}-D}=f(\tau)$, где D_0 — начальная оптическая плотность в области 727—730 $см^{-1}$, остающаяся неизменной в ходе имидизации (пример приведен на рис. 3, *б*).

Значения констант скоростей реакции имидизации представлены в таблице. Наблюдается удовлетворительное соответствие между основностью фторсодержащих диаминов и константами скоростей реакции ацилирования диангидридом пиромеллитовой кислоты и процесса имидизации фторсодержащих полиамидокислот.

Введение атомов фтора в молекулы исходных диаминов уменьшает их реакционную способность по отношению к диангидриду пиромеллитовой кислоты (в случае аналогичной реакции с 4,4′-диаминодифенилоксидом k=7,0 *л/моль·сек* [14]). Однако это не препятствует получению ПАК с достаточно высокими значениями характеристической вязкости (1,00—2,45 *дл/г*), пригодных для получения полиимидов.

Сектор нефтехимии
Института физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
7 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Коршак,* Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
2. *Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков,* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

3. *Б. Ф. Маличенко,* Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны, «Наукова думка», 1977.
4. Авт. свид. 248208; РЖХим, 1970, 19С296П.
5. Англ. пат. 1472724, 1977.
6. *J. P. Critchley, Y. C. R. McLoughlin, J. Thrower, I. M. White,* Brit. Polymer J., *2*, 288, 1970.
7. *J. P. Critchley, P. A. Grattan, M. A. White, J. S. Pippett,* J. Polymer Sci., *10*, *A-1*, 1789, 1972.
8. Англ. пат. 1168494; РЖХим, 1970, 12С633П.
9. *В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, В. М. Светличный,* Высокомолек. соед., *Б11*, 280, 1969.
10. *Л. М. Литвиненко,* Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.
11. *А. Е. Бородин, Б. Ф. Маличенко,* Докл. АН УССР, 1978, серия Б, № 8. 820.
12. *А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников,* Высокомолек. соед., *А13*, 1863, 1971.
13. *Я. С. Выгодский, Т. Н. Спирина, П. П. Нечаев, Л. И. Чудина, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова,* Высокомолек. соед., *А19*, 1516, 1977.
14. *К. К. Кальниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Котон,* Докл. АН СССР, *195*, 364, 1970.
15. *В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адрова, М. М. Котон,* Ж. органич. химии, *10*, 1893, 1974.
16. *Б. Ф. Маличенко, Г. А. Чернявская, А. Е. Бородин, Н. Н. Калибабчук,* Докл. АН УССР, серия Б, № 9, 811.
17. *J. A. Krauz, A. W. Cudrey, F. P. Geay, C. E. Sroog,* J. Polymer Sci., *4*, *A-1*, 2609, 1966.

УДК 541.64:539.199

ГИБКОСТЬ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИАМИДОИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПРОПАНОВУЮ ГРУППУ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Бирштейн Т. М., Зубков В. А., Фомичева М. Б.

Теоретическое и экспериментальное изучение конформаций и гибкости цепей целого ряда полиамидокислот и получаемых на их основе полиимидов показало [1, 2], что в молекулах, содержащих в основной цепи ароматические и гетероциклические группировки, осуществляется практически свободное вращение около всех эффективных связей. В настоящей работе исследуется более сложный случай, когда в главную цепь макромолекулы помимо гетероциклических группировок включен также пропановый цикл. Такие макромолекулы были синтезированы и их свойства исследованы в работе [3].

Как известно [4], в 1,2-двузамещенных молекулах циклопропана возможна геометрическая изомерия. *Транс*-форма, в которой заместители лежат по разные стороны от плоскости цикла и отсутствуют плоскость и центр симметрии, может существовать в виде двух оптических антиподов. В работе [3] синтезировали и исследовали молекулы, в которых звенья главной цепи, примыкающие к пропановому циклу, находились в *транс*-расположении. Были рассмотрены как рацемические, так и оптически активные макромолекулы, в которых содержание одного из оптических антиподов достигало 94—97%.

Мы исследовали условия внутреннего вращения и гибкость в цепях полиамидокислоты (ПАК) и полиамидоимида (ПАИ), содержащих *транс*-циклопропановую группу. Структурные формулы мономерных звеньев макромолекул приведены на рис. 1.

Условия внутреннего вращения в цепях. Начнем с анализа условий внутреннего вращения около всех связей, входящих в интересующие нас макромолекулы.