

УДК 541(64+127) : 547.551

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ  
N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕН-бис-МАЛЕИМИДА  
И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА В РАСПЛАВЕ**

***Суслов А. П., Долматов С. А., Каргинова Е. А.,  
Левшанов В. С.***

Изучена кинетика миграционной полимеризации в расплаве эквимольной смеси N,N'-гексаметилен-бис-малеимида и 4,4'-диаминодифенилметана. В интервале 130—160° скорость конверсии первичных аминогрупп и скорость образования гель-фракции пропорциональны их концентрации в степени 4,3±0,2 и 0,97±0,06 при энергии активации 16,6±0,7 и 40,8±5,6 ккал/моль соответственно. С учетом изменения объема реакционной массы найдено, что скорость расходования первичных аминогрупп при 130° пропорциональна их концентрации в степени 4,7±0,2, а константа скорости равна  $0,0165 \text{ л}^{-3,7} \cdot \text{моль}^{-3,7} \cdot \text{с}^{-1}$ . Проанализированы литературные данные по кинетике полимеризации N,N'-дифенилменметан-бис-малеимида и 4,4'-диаминодифенилметана в растворе 2-метоксиметил-ацетата при 145° и их мольном соотношении от 1,1:1 до 2,5:1 по изменению концентрации 4,4'-диаминодифенилметана, конверсия первичных аминогрупп и выходу полимера. Рассчитаны константы скоростей и показано, что порядки скоростей по всем трем переменным совпадают и зависят от мольного соотношения компонентов, изменяясь от 1,5 до 2,5. Полученные данные свидетельствуют о том, что в эквимольном расплаве 4,4'-диаминодифенилметана и N,N'-гексаметилен-бис-малеимида наряду с присоединением первичной аминогруппы к двойной связи происходит и гомополимеризация последнего, возможно, по свободнорадикальному механизму, причем обе реакции осложняются диффузионными затруднениями в частично-сплошном расплаве.

Присоединение нуклеофильных к двойной связи (реакция Михаэля), активированной сопряжением с карбонильной группой, широко известно [1]. В настоящее время большой интерес представляет присоединение групп  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{S}-\text{H}$  [2] к малеимидной двойной связи.

Рядом авторов изучено присоединение арилтиолов к N-этил- и N-фенилмалеимиду [3], а также первичных моно- и диаминов к последнему и бис-малеимидам (БМИ) в растворе [4].

Однако практическое использование реакции нуклеофильного присоединения, например диаминов к БМИ, с целью синтеза олигомеров и получения на их основе поли-бис-малеимидаминов требует осуществления полимеризации преимущественно в расплаве при мольном соотношении диамина и БМИ 1:(1,5—5) соответственно [5].

Цель настоящей работы — исследование кинетики полимеризации эквимольной смеси N,N'-гексаметилен-бис-малеимида (ГМБМИ) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДАМ) в расплаве.

Использовали ГМБМИ (ТУ 6-09-07-103-73), т. пл. 138,5—139,5° (лит. данные [6]: 140—141,5°), кислотное число 0,43 мг КОН/г ГМБМИ, ДАМ (ТУ 6-09-1374-71), т. пл. 88,5—89,5° (лит. данные [7]: 90—91°). Для ГМБМИ найдено, вес.%: N 10,49; C 60,66; H 5,85. Вычислено, вес.%: N 10,20; C 60,80; H 5,81. Для ДАМ найдено, вес.%: N 14,15; C 78,95; H 7,01. Вычислено, вес.%: N 14,20; C 78,80; H 7,07. Исходные компоненты перед использованием сушили в течение 2 час в вакууме (10—20 тор): ДАМ при 40, а ГМБМИ при 60°. Смешение и гомогенизацию смеси ДАМ и ГМБМИ

осуществляли тщательным растиранием в агатовой ступке. Проверку пробы взятых ДАМ и ГМБМИ на эквимольное соотношение проводили контрольным титрованием смеси, подготовленной при полимеризации. Стхиометрический дисбаланс не менее 0,96.

Полимеризацию навески (~2 г) проводили в пробирках, термостатируемых с точностью  $\pm 0,5^\circ$  в атмосфере воздуха.

Время начала реакции отсчитывали от момента погружения пробирок в термостат. Реакцию прерывали погружением пробирок с реакционной массой в жидкий азот.

Кинетику полимеризации ГМБМИ и ДАМ изучали по изменению содержания в реакционной массе первичных аминогрупп и образованию гель-фракции.

Концентрацию первичных аминогрупп определяли потенциометрическим титрованием навески, растворенной в смеси хлороформа (четыре объема) и ацетонитрила (один объем), 0,1 н. раствором хлорной кислоты в метилэтилкетоне. Относительная ошибка определения  $\pm 2\%$ .

Содержание гель-фракции определяли экстрагированием реакционной массы ДМФ в аппарате Сокслета в течение 24 час. Остаток высушивали в вакууме (10–20 тор) при  $20^\circ$  до постоянного веса, относительная ошибка определения  $\pm 5\%$ .

Изменение плотности реакционной массы исследовали дилатометрически.

Изучение кинетики полимеризации ГМБМИ и ДАМ проводили при эквимольном соотношении компонент, хотя в практическом смысле более удобно было бы взять избыток ГМБМИ. Однако анализ такой реакционной массы затруднителен, так как в этом случае кроме нуклеофильного присоединения ДАМ к ГМБМИ идет последовательно-параллельная реакция гомо- и сополимеризации продукта их взаимодействия и исходного ГМБМИ. В то же время закономерности, присущие присоединению первичной аминогруппы ДАМ к двойной связи ГМБМИ, одинаковы при любом взятом их соотношении.

Для математического описания экспериментальных данных по кинетике полимеризации ГМБМИ и ДАМ использовали уравнение, описывающее скорость необратимой химической реакции и в случае постоянного объема реакционной массы имеющее вид

$$w = \frac{dc}{dt} = -Ac^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $w$  — скорость реакции;  $c$  — концентрация реагирующих веществ;  $n$  — порядок и  $t$  — время реакции;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации.

К настоящему времени существует большое количество методов расчета кинетических параметров  $A$ ,  $E$  и  $n$ . Наиболее универсальными из них являются машинные поисковые методы [8]. Задача отыскания констант в этом случае сводится к подгонке математической модели скорости реакции под экспериментальные точки. Математически эта задача относится к задачам отыскания экстремума некоторой функции многих переменных. В качестве минимизируемой функции обычно применяется сумма взвешенных квадратов отклонений экспериментальных точек от расчетных

$$F = \sum_i \sum_j \gamma_{ij} (w_{ij\text{e}} - w_{ij\text{p}})^2, \quad (2)$$

где  $i, j$  — индексы суммирования соответственно по времененным и температурным точкам  $w_{ij\text{e}}$  и  $w_{ij\text{p}}$  — соответственно экспериментальное и расчетное значение скорости реакции в  $i, j$ -й точке;  $\gamma_{ij}$  — статистический вес в  $i, j$ -й экспериментальной точке, равный обратному значению дисперсии в этой точке.

Введение весовых множителей  $\gamma_{ij}$  в минимизируемую функцию позволяет учитывать разную точность опытов, проведенных в различных условиях.

Полученные таким образом оценки кинетических параметров обычно бывают сильно коррелированы. В случае линейного вхождения некоторых

параметров в математическую модель часть из них может быть оценена независимо от других с помощью метода центрирования [9]. Так, оценка параметра  $A$  может быть получена из уравнения

$$\ln \hat{A} = \frac{1}{L} \sum_i \sum_j \ln w_{ij} - \frac{1}{L} \sum_i \sum_j \ln f_{ij}(c, \hat{n}, \hat{E}), \quad (3)$$

где  $f_{ij}(c, \hat{n}, \hat{E}) = c_{ij}^{\hat{n}} \exp\left(-\frac{\hat{E}}{RT_j}\right)$ ;  $\hat{A}$ ,  $\hat{n}$  и  $\hat{E}$  — оценки параметров  $A$ ,  $n$  и  $E$ ;

$L$  — общее число опытов, проведенных в различных условиях. С учетом уравнения (3) целевая функция (2) будет выглядеть следующим образом:

$$S = \sum_i \sum_j \gamma_{ij} \left[ \ln w_{ij} - \frac{1}{L} \sum_r \sum_q \ln w_{rq} + \right. \\ \left. + \frac{1}{L} \sum_r \sum_q \ln f_{rq}(c, n, E) - \ln f_{ij}(c, n, E) \right]^2 \quad (4)$$

Таким образом, можно получить оценку параметров  $n$  и  $E$  путем минимизации функции (4) по двум переменным, а затем рассчитать параметр  $A$  по уравнению (3).

Для нахождения минимума функции (4) использовали один из поисковых методов вулевого порядка — комплекс-метод Бокса [10], модифицированный с учетом направления градиента для ускорения сходимости. Целесообразность выбора этого метода минимизации обусловлена тем, что он не требует вычисления частных производных целевой функции по переменным и более приспособлен к поиску глобального экстремума, так как в процессе поиска охватывает всю область изменения независимых переменных, просматривая, таким образом, все локальные экстремумы. Экспериментальные данные по зависимости концентрации реагирующего вещества от времени сглаживались ортогональными полиномами Чебышева. Сглаженные значения  $c(t)$  использовали для численного дифференцирования, т. е. для расчета значений  $w_{ij}$ . Расчет ошибок определения кинетических параметров производили путем оценки значений функции  $S$  в окрестности найденной точки экстремума.

В результате обработки по вышеизложенной методике экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и 2, были получены оценки кинетических параметров для скорости расходования аминогрупп в смеси ( $\hat{n}=4,3 \pm 0,2$ ;  $\hat{E}=16,6 \pm 0,7$  ккал/моль;  $\hat{A}=(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^5$  (вес.%) $^{-3,3} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) и для скорости образования гель-фракции в расплаве ( $\hat{n}=0,97 \pm 0,06$ ;  $\hat{E}=-40,8 \pm 5,6$  ккал/моль;  $\hat{A}=(4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{17}$  (вес.%) $^{0,03} \cdot \text{мин}^{-1}$ ). При этом концентрация реагирующего вещества в уравнении (1) выражалась соответственно либо через концентрацию аминогрупп (вес.%), либо через концентрацию золь-фракции, равную  $100-[G]$ , где  $[G]$  — содержание гель-фракции в расплаве (вес.%).

В случае изменения объема реакционной массы  $V$  в ходе реакции уравнение (1) приобретает вид

$$w = \frac{1}{V} \frac{d(cV)}{dt} = \frac{dc}{dt} + \frac{c}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = -kc^n, \quad (5)$$

где  $k$  — константа скорости реакции.

Если заменить концентрацию  $c$  степенью завершенности реакции  $x$ , ввести  $\varepsilon$  — относительное изменение объема системы при изменении  $x$  от 0 до 1, то при линейной зависимости  $\varepsilon$  от  $x$  решение уравнения (5) можно заменить решением уравнения

$$w = \frac{c_0}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} = kx^n, \quad (6)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация реагирующего вещества.

Таблица 1

Изменение концентрации первичных аминогрупп при полимеризации в расплаве  
ГМБМИ и ДАМ (1 : 1)  
(Начальная концентрация аминогрупп 6,75 вес. %)

| Время полимеризации, мин | Концентрация аминогрупп * (вес. %) при температуре, °C |                |                |                |
|--------------------------|--|----------------|----------------|----------------|
|                          | 130  | 140            | 150            | 160            |
| 15                       | 4,62±0,12/4,94   | 3,72±0,45/4,63 | 3,67±0,19/4,32 | —              |
| 20                       | 3,85±0,30/4,67   | 4,37±0,05/4,35 | 4,43±0,10/4,05 | 4,36±0,27/4,04 |
| 30                       | 4,32±0,21/4,28   | 3,65±0,23/3,96 | 3,66±0,53/3,67 | 3,95±0,08/3,77 |
| 40                       | 3,82±0,1/4,00  | 3,60±0,16/3,70 | 3,88±0,06/3,42 | 3,31±0,41/3,40 |
| 45                       | 3,60±0,20/3,89   | 2,97±0,07/3,59 | 3,05±0,07/3,32 | —              |
| 60                       | 3,50±0,12/3,63   | 3,09±0,34/3,34 | 3,16±0,21/3,08 | 2,94±0,48/3,16 |
| 90                       | 3,32±0,07/3,28   | 2,89±0,11/3,01 | 2,86±0,01/2,56 | 3,09±0,11/3,07 |
| 120                      | 3,17±0,06/3,04   | 2,80±0,16/2,78 | 2,88±0,03/2,20 | 2,70±0,08/2,84 |
| 180                      | 2,87±0,00/2,73   | 2,57±0,09/2,40 | —              | 2,19±0,10/2,55 |
| 210                      | 2,42±0,62/2,62   | —              | 2,30±0,22/1,99 | —              |
| 240                      | 2,71±0,03/2,53   | 2,51±0,21/2,31 | 2,29±0,06/1,90 | 2,25±0,03/2,36 |
| 270                      | 2,62±0,17/2,45   | —              | 2,17±0,11/1,82 | —              |
| 300                      | 2,50±0,03/2,38   | 2,20±0,19/2,24 | 1,87±0,06/1,75 | 2,01±0,03/2,11 |
| 360                      | 2,30±0,07/2,26   | 2,32±0,12/2,17 | 2,01±0,10/1,69 | 1,51±0,11/2,02 |
| 420                      | 2,22±0,07/2,17   | 1,91±0,19/2,07 | —              | 1,62±0,01/1,95 |
| 480                      | 2,04±0,11/2,09   | 2,00±0,11/1,98 | 1,46±0,05/1,65 | 1,77±0,06/1,89 |
| 540                      | 2,09±0,02/2,03   | 1,99±0,15/1,91 | 1,65±0,10/1,60 | 1,64±0,08/1,83 |
| 600                      | 1,83±0,27/1,97   | 1,84±0,19/1,85 | 1,6±0,05/1,56  | 1,52±0,09/1,74 |
| 660                      | 1,85±0,01/1,92   | 1,74±0,08/1,80 | —              | 1,65±0,04/1,67 |
| 720                      | 1,99±0,09/1,87   | —              | —              | —              |

\* В числителе — экспериментальное значение (среднее арифметическое ± среднее квадратичное из шести определений), в знаменателе — рассчитанное по уравнению (1).

Таблица 2

Образование гель-фракции при полимеризации в расплаве ГМБМИ и ДАМ (1 : 1)

| Время полимеризации, мин | Выход гель-фракции * (вес. %) при температуре, °C |           |             |           |             |           |
|--------------------------|---|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|
|                          | 130   |           | 140         |           | 150         |           |
|                          | эксперимент                                       | расчет ** | эксперимент | расчет ** | эксперимент | расчет ** |
| 50                       | —   | 0,2       | —           | 0,5       | —           | 5,0       |
| 90                       | —   | 0,3       | —           | 0,9       | 2,0         | 8,8       |
| 120                      | —   | 0,4       | —           | 1,3       | 4,1         | 11,6      |
| 150                      | —   | 0,5       | 0,5         | 1,5       | —           | 14,2      |
| 240                      | —   | 0,7       | 1,8         | 2,4       | 21,0        | 21,8      |
| 300                      | —   | 0,9       | 1,3         | 3,0       | 26,9        | 26,5      |
| 360                      | 1,6   | 1,1       | —           | 3,6       | 43,3        | 30,9      |
| 420                      | 1,4   | 1,3       | —           | 4,2       | —           | 35,0      |
| 480                      | —   | 1,4       | —           | 4,8       | 39,4        | 39,0      |
| 540                      | 1,6   | 1,6       | 3,3         | 5,4       | —           | 42,6      |
| 560                      | —   | 1,7       | 3,7         | 5,6       | —           | 43,8      |
| 600                      | 2,4   | 1,8       | 6,6         | 6,0       | 39,8        | 46,1      |

\* Среднее арифметическое из трех измерений.

\*\* Рассчитано по уравнению (1).

Однако для исследуемого процесса применение уравнения (6) невозможно из-за нелинейной зависимости  $\varepsilon$  от  $x$  (рис. 1).

Сделаем некоторые преобразования. Пусть концентрация ДАМ выражена в моль/л, тогда

$$[\text{ДАМ}] = \frac{m_1}{M_1 V} \quad (7)$$

где  $m_1$  — навеска ДАМ, г;  $M_1$  — вес 1 г-моля ДАМ. Весовая доля аминогрупп  $N$  в общем весе реакционной смеси равна

$$N = \frac{2m_1 M_N}{m M_1}, \quad (8)$$

где  $M_N$  — вес 1 г-моля аминогруппы;  $m$  — общая навеска смеси, г.

Выразив  $m_1$  через  $N$  и подставив его в уравнение (7), получим

$$[\text{ДАМ}] = \frac{mN}{2VM_N}$$

Далее, подставив в уравнение (5) вместо  $c$  последнее выражение, получим

$$w = \frac{dN}{dt} = -kN^n \left( \frac{\rho}{32} \right)^{n-1}, \quad (9)$$

где  $\rho$  — плотность реакционной массы, равная  $m/V$ , г/л.

Экспериментальная зависимость плотности от времени реакции, снятая при  $130^\circ$ , хорошо аппроксимируется степенным полиномом третьего

Рис. 1. Зависимость относительного изменения объема реакционной смеси от степени завершенности реакции

Рис. 2. Зависимость плотности реакционной массы от времени полимеризации

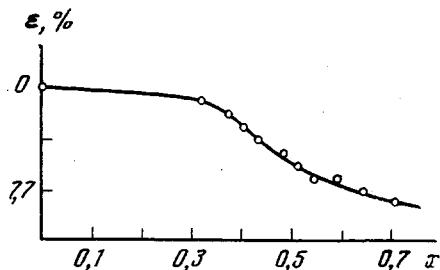


Рис. 1

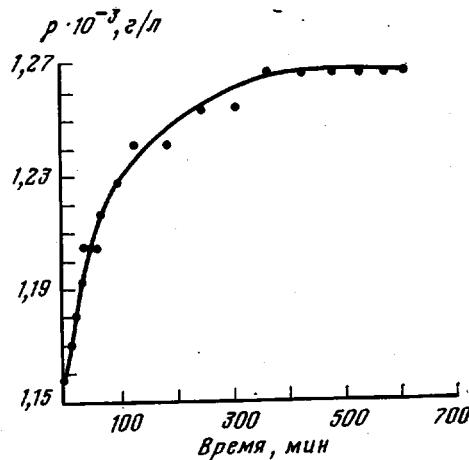


Рис. 2

порядка (рис. 2), коэффициенты которого находили по методу наименьших квадратов

$$\rho = 1160 \pm 1,2t - 5,3 \cdot 10^{-3}t^2 + 8 \cdot 10^{-6}t^3,$$

где  $t$  — время реакции, мин.

Расчет  $n$  проводили путем минимизации функции

$$S = \sum_i \gamma_i \left[ \ln w_{j,i} + \frac{1}{L} \sum_j \ln f_j(N, t, \hat{n}) - \ln f_i(N, t, \hat{n}) \right]^2, \quad (10)$$

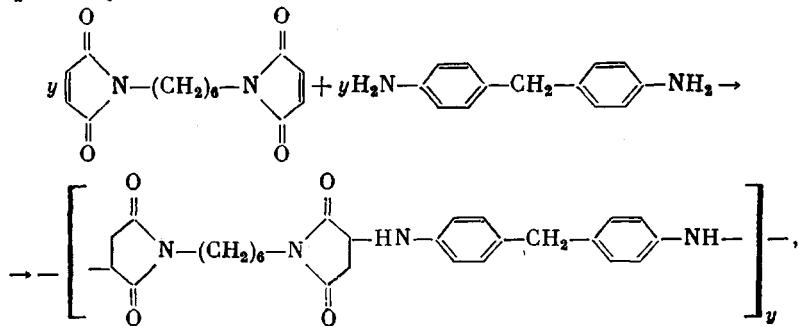
$$\text{где } f_i(N, t, \hat{n}) = N_i^{\hat{n}} \left( \frac{\rho t}{32} \right)^{\hat{n}-1}.$$

Для минимизации функции (10) использовали эффективный алгоритм одномерной минимизации — метод «золотого сечения» [11]. В результате было получено значение порядка реакции  $\hat{n} = 4,7 \pm 0,2$  и константы скоро-

сти реакции при 130°

$$\hat{k} = \exp \left\{ \frac{1}{L} \sum_i \ln w_{i0} - \frac{1}{L} \sum_i \ln f_i(N, t, \hat{n}) \right\} = 0,0165 \text{ л}^{3,7} \cdot \text{моль}^{-3,7} \cdot \text{с}^{-1}$$

Присоединение диамина к БМИ в растворе происходит по механизму нуклеофильного присоединения первичной аминогруппы к двойной связи БМИ, активированной сопряжением с карбонильной группой. Поэтому при взаимодействии ГМБМИ и ДАМ в расплаве образование линейного полимера следует ожидать по схеме



если реакция протекает только по этому «каналу».

Однако при полимеризации эквимольной смеси ГМБМИ и ДАМ образуется гель-фракция (табл. 2) в присутствии ДАМ, который является ингибитором свободнорадикальных реакций [7]. Образование гель-фракции возможно и в том случае, когда ГМБМИ расходуется не только на свободнорадикальную гомополимеризацию, но также, например, на присоединение второго атома водорода аминогруппы (рис. 1) по двойной связи [12].

Если оценивать возможность протекания реакции по тому или иному каналу по величине  $E$ , то следует признать, что образование гель-фракции происходит вследствие свободнорадикальной гомополимеризации ГМБМИ. Так, в работе [13] найдено, что реакция свободнорадикальной гомополимеризации в расплаве ГМБМИ имеет первый порядок по концентрации мономера, а  $E=33,4 \text{ ккал/моль}$ . Показано также, что термическая гомополимеризация в расплаве ряда N,N'-бисимидов ненасыщенных дикарбоновых кислот подчиняется первому порядку, а  $E=27,9-34,5 \text{ ккал/моль}$  в зависимости от типа бисимида [14]. Таким образом,  $n$  и  $E$ , полученные нами по изменению гель-фракции, хорошо согласуются с кинетическими параметрами, полученными при гомополимеризации бисимидов в расплаве, протекающей по свободнорадикальному механизму.

Однако во всех трех вышерассмотренных случаях значение  $E$  необычайно велико для радикальной полимеризации по двойной связи таких высокореакционноспособных мономеров, как БМИ. Эти аномально высокие значения объясняются вкладом в общую величину энергии активации диффузии реакционноспособных групп уже частично спитого полимера, роль которой значительно возрастает с увеличением вязкости реакционной массы [13]. По-видимому, аналогичное явление имеет место в нашем случае и на стадии присоединения ДАМ к ГМБМИ.

Это тем более вероятно, что, например, скорость реакции нуклеофильного присоединения в растворе ряда аминов к метилвинилкетону имеет второй порядок по последнему, а  $E=5,2-6,1 \text{ ккал/моль}$  [1].

В табл. 3 представлены результаты расчета  $k$  и  $n$ , выполненного нами по экспериментальным данным, приведенным в работе [15] исходя из предположения, что эти данные описываются уравнением (1). Расчет параметра  $n$  в этом случае также проводили минимизацией методом «золотого сечения» функции вида

$$S = \sum_i \left( \ln w_{i0} - \frac{1}{L} \sum_j \ln w_{j0} + \frac{1}{L} \sum_j \hat{n} \ln c_j - \hat{n} \ln c_i \right)^2,$$

а расчет оценки  $k$  по уравнению

$$\ln \hat{k} = \frac{1}{L} \sum_i \ln w_{i0} - \frac{1}{L} \sum_i n \ln c_i^n$$

Расчет  $n$  и  $k$  сделан в предположении, что объем раствора равен объему взятого растворителя, а изменение объема реакционной массы за счет полимеризации и нагревания от 20 до 145° не происходит.

Таблица 3

Результаты расчета констант скоростей и порядка реакции полимеризации N,N'-дифениленметан-бис-малеимида (ДФБМИ) и ДАМ в растворе 2-метоксиэтилацетата при 145°

| Мольное<br>состно-<br>шение<br>ДФБМИ :<br>ДАМ | $c_0^{\text{общ*}}$ ,<br>вес. % | $c_0^{**}$ ДАМ,<br>моль/л | $\tau_{1/2}^{***}$ ,<br>час | $n$ | $k \cdot 10^6$ ,<br>моль $^{1-n}$ .<br>$\cdot \text{л}^{1-n}/\text{с}$ | $n$ | $k \cdot 10^7$ ,<br>(вес.<br>%) $^{1-n}/\text{с}$                  | $n$ | $k \cdot 10^{10}$ ,<br>(вес.<br>%) $^{1-n}/\text{с}$   |
|---|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----|--|-----|--|-----|--|
|   |                                 |                           |                             |     | по изменению<br>концентрации<br>(моль/л) ДАМ                           |     | по изменению<br>концентрации<br>(вес. %) первич-<br>ных аминогрупп |     | по изменению<br>концентрации<br>(вес. %) поли-<br>мера |
| 2,5 : 1                                       | 50                              | 0,92                      | 4                           | 2,4 | 2,0  | 2,4 | 4,0  | 2,4 | 30   |
| 2,5 : 1                                       | 60                              | 1,38                      | 2,5                         | 2,1 | 1,4  | 2,1 | 6,1  | 2,1 | 110  |
| 2,5 : 1                                       | 40                              | 0,61                      | 7                           | 1,8 | 1,0  | 1,8 | 3,0  | 1,7 | 270  |
| 1,5 : 1                                       | 50                              | 1,36                      | 4                           | 2,5 | 90   | 2,5 | 1,5  | 2,6 | 9,4  |
| 1,1 : 1                                       | 50                              | 1,69                      | 4                           | 1,5 | 89   | 1,5 | 5,2  | 1,7 | 560  |

\* Общая концентрация компонент в растворе.

\*\* Начальная концентрация ДАМ.

\*\*\* Период полупревращения по концентрации первичных аминогрупп.

В работе [4] показано, что реакция эквимольных количеств анилина и N-фенилмалимида имеет второй порядок по последнему и скорость ее зависит от полярности растворителя. Таким образом, кинетика присоединения в растворе рядаmono- и диаминов к mono- и бис-малеимидам слабо зависит от соотношения исходных компонент и их строения, но существенно отличается от полимеризации ДАМ и ГМБМИ в расплаве.

Научно-производственное объединение  
«Технология»

Поступила в редакцию  
9 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Суминов, А. Н. Кост, Успехи химии, 38, 1933, 1969.
- И. А. Арихипова, Б. А. Жубанова, С. Р. Рафиков, Успехи химии, 47, 705, 1978.
- M. K. Hargreaves, J. G. Pritchard, H. R. Dave, Chem. Rev., 70, 439, 1970.
- J. V. Grivello, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1185, 1973.
- Ю. А. Михайлин, Е. Б. Тростянская, Пласт. массы, 1978, № 10, 48.
- H. D. Stenzenberger, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2911, 1976.
- И. П. Маслова, К. А. Золотарева, Н. А. Глазунова, А. С. Баранова, Л. А. Скрипко, В. М. Демосто, Л. А. Пугачева, Г. А. Барышникова, Справочник «Химические добавки к полимерным материалам», «Химия», 1973, стр. 51.
- А. А. Безденежных, Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант, «Химия», 1973, стр. 51.
- Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский, Моделирование кинетики гетерогенных катализитических процессов, «Химия», 1976, стр. 19.
- M. Box, Computer J., 8, 70, 1965.
- Ф. П. Васильев, Лекции по методам решения экспериментальных задач, Изд-во МГУ, 1974, стр. 32.
- Т. В. Шереметева, Г. С. Шарифов, Е. Ф. Зазыкина, Т. А. Калинина, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, № 5, 1136.

13. D. O. Hummel, K.-H. Heinen, H. Stenzenberger, H. Siesler, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2045, 1974.
  14. А. И. Воложин, А. П. Солнцев, Г. Б. Нежвицкая, А. М. Паушкин, Докл. АН БССР, 20, 1004, 1976.
  15. Пат. ФРГ 2163680, 1971.
- 

**POLYMERIZATION KINETICS OF EQUIMOLECULAR MIXTURE  
OF N,N'-HEXAMETHYLENE-*bis*-MALEIMIDE  
AND 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE IN MELT**

**Suslov A. P., Dolmatov S. A., Karginova Ye. A., Levshanov V. S.**

**Summary**

Kinetics of migration polymerization of equimolar mixture of N,N'-hexamethylene-*bis*-maleimide and 4,4'-diaminodiphenylmethane in melt has been studied. It was shown that within temperature interval 130–160° the conversion rate of primary aminogroups and the rate of gel-formation are proportional to their concentrations raised to the powers  $4,3 \pm 0,2$  and  $0,97 \pm 0,6$ , and for those the activation energies are  $16,6 \pm 0,7$  and  $40,8 \pm 5,6$  kkal/mole, respectively. Taking into account the volume variation of reacting mass, the rate of decay of the primary aminogroups at 130° was found to be proportional to their concentration raised to the power  $4,7 \pm 0,2$ , and the rate constant was equal  $0,0165 \text{ l}^{-3,7} \cdot \text{mole}^{-3,7} \cdot \text{sec}^{-1}$ . The literature evidences have been analyzed for polymerization kinetics of NN'-diphenylenemethan-*bis*-maleimide and DAM in solution with their molar ratio, that changes from 1,1 to 2,5 : 1 defined according to the variation of 4,4'-diaminediphenylmethane concentration, conversion of primary aminogroups and polymer yield. The rate constants were calculated; the orders of the rates showed be coinciding over all three variables and they depend on molar ratio of the components being varied from 1,5 to 2,5. It is assumed that in the equimolar melt of 4,4'-diaminediphenylmethane and N,N'-hexamethylene-*bis*-maleimide, along with the addition of the primary aminogroup to double bond, the homopolymerization of the latter happens, likely according to free-radical mechanism; moreover, both the reactions are complicated by diffusion hinderings in partially cross-linked melt.

---