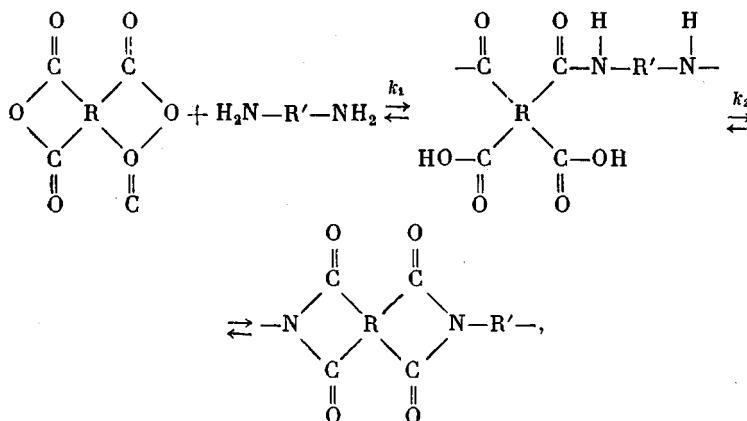


**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ
АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ В РАСТВОРЕ**

**[Новиков С.С., Хардин А.П., Выгодский Я.С.,
Шерман Ф.Б., Новаков И.А., Орлинсон Б.С.,
Радченко С.С.]**

Ранее [1] нами были получены полииимида на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов ряда адамантана высокотемпературной поликликацией в растворе, однако количественной оценки реакционной способности исходных соединений сделано не было. В настоящей работе изучена кинетика реакции диангидридов 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида (I) и 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (Ia) с 1,3-диаминоадамантаном (II), 1,3-бис-(аминометил)адамантаном (III), 1,3-бис-(аминоэтил)адамантаном (IV), 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантаном (V), а для сравнения — с 1,4-диаминоциклогексаном (VI), 1,4-бис-(аминометил)циклогексаном (VII), 1,6-гексаметилендиамином (VIII) и анилинфлуореном (IX).

Известно, что процесс получения полииимида на основе диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот протекает в две стадии



где k_1 и k_2 — константы скорости прямых реакций на I и II стадиях.

Исследование кинетики образования полииимида осуществляли методом прямого титрования выделяющейся воды реагентом Фишера (титр 0,5–1 мг/мл) в соответствии с методикой работы [2]. Концентрация исходных реагентов — 0,005 моль/л, температура 190°, расход инертного газа — 40 мл/мин. Расчет констант скоростей реакций k_1 и k_2 выполняли по методу, предложенному в работе [2].

Учитывая равновесный характер процессов образования полииамида-кислот (ПАК) и полииимида (ПИ) и, как следствие этого, уменьшение скорости прямой реакции при наличии воды в системе, нами изучено влияние природы растворителя на степень его гидратации в условиях проведения высокотемпературной поликликации. Как свидетельствуют данные рис. 1, скорость выхода воды понижается в ряду растворителей: бензонитрил, нитробензол, трикрезол, 3,4-диметилфенол, N-метил-2-пирролидон, сульфолан, гексаметилфосфортриамид. Следовательно, при выборе среды для проведения реакции образования ПИ на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов необходимо учитывать не только растворимость образующихся полимеров, физические константы растворителя (т. кип., дипольный момент и т. д.), но и степень его гидратации. Напри-

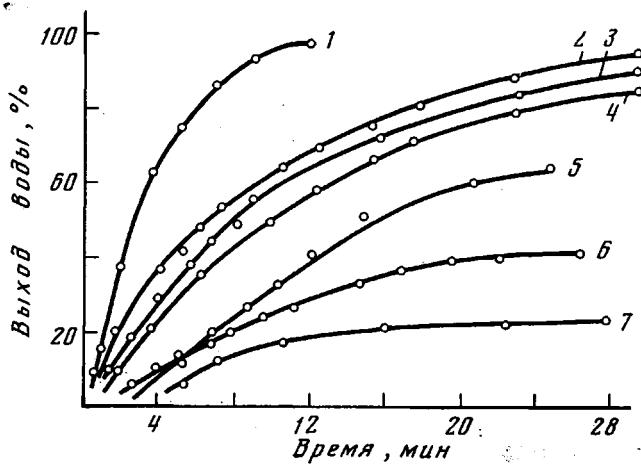


Рис. 1. Зависимость скорости выхода воды от природы растворителя (температура 190°, расход инертного газа – 40 мл/мин, навеска воды – 4,0 мг):
1 — бензонитрил, 2 — нитробензол, 3 — трикрезол, 4 — 3,4-диметилфенол, 5 — N-метил-2-пирролидон, 6 — сульфолан, 7 — гексаметилфосфортриамид

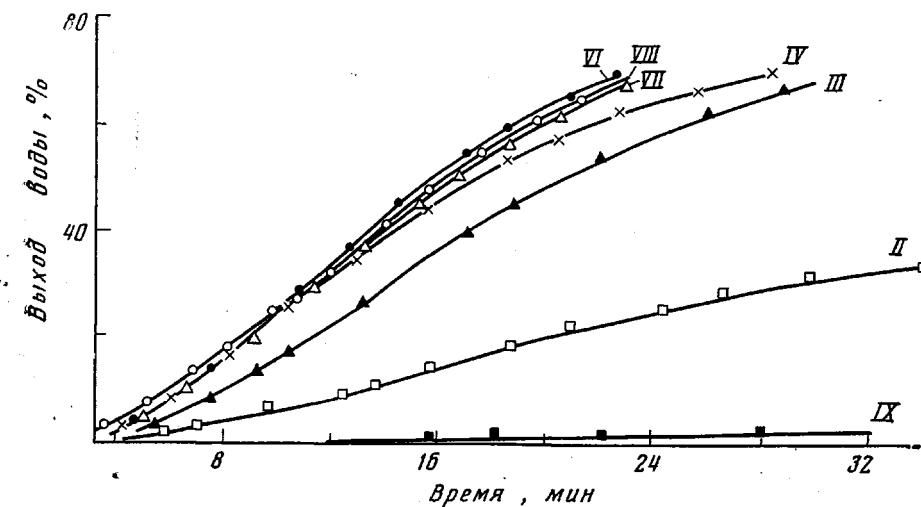


Рис. 2. Зависимость выхода воды от времени при взаимодействии диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида с диаминами II-IX. Растворитель — трикрезол, температура 190°

мер, использование в данном процессе высокоосновных аprotонных растворителей неэффективно в связи с тем, что происходит существенная гидратация этих растворителей, а, следовательно, уменьшение скорости прямой реакции процесса имидизации ПАК, о чем также свидетельствуют низкие значения молекулярных масс η_{sp} ПИ, представленные в работе [3]. Поэтому для проведения кинетических исследований в качестве растворителей нами были выбраны бензонитрил, нитробензол, трикрезол, 3,4-диметилфенол.

На рис. 2 представлена зависимость выхода реакционной воды в процентах от времени при взаимодействии диангидрида Ia с диаминами II, III, IV, VI, VII, VIII, IX, из которой следует, что при использовании адамантансодержащих, алициклических и алифатических диаминов степень конверсии данной реакции, как правило, за 20 мин составляет ~50%, тогда как для ароматических диаминов за то же время ~1%. Величины констант

скоростей образования полиимидов приведены в таблице. Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что при использовании более реакционноспособного диангидрида I, имеющего в своей молекуле фталидную группировку, способствующую повышению электрофильности карбонильных атомов углерода, константы скоростей образования полиимидов выше, чем в случае применения диангидрида Ia в ряду выбранных диаминов.

Известно, что высокоосновные диамины в процессе взаимодействия с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот образуют соли. Процесс солеобразования наблюдается визуально в случае использования в качестве растворителя бензонитрила и нитробензола. Так, в момент смешения исходных реагентов при температуре выше 170° в нитробензоле соли выпадают из раствора и растворяются через 30–60 с, исключение составляют соли на основе 1,3-диаминоадамантана и 1,4-диаминоциклогексана, которые растворяются лишь через 20–60 мин. При проведении реакции в режиме температур до 200° процесс растворения проходит практически мгновенно для легкорастворимых солей.

В случае использования в качестве растворителя трикрезола солеобразование визуально не наблюдается, что позволило сопоставить реакционную способность 1,3-диаминоадамантана и 1,4-диаминоциклогексана в выбранном ряду диаминов в идентичных условиях. Величина основности 1,3-диаминоадамантана, определенная в нитрометане [4], достаточно высока ($pK_{a_1}=16,70$ и $pK_{a_2}=14,32$), однако константы скоростей первой и второй стадий реакции составляют соответственно $3,45 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $0,49 \text{ мин}^{-1}$ против $18,0 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $1,75 \text{ мин}^{-1}$ в трикрезоле для 1,3-бис-(аминометил)адамантана ($pK_{a_1}=16,67$ и $pK_{a_2}=15,57$ [4]), что, вероятно, обусловлено стерическими затруднениями, накладываемыми объемным адамантиленовым радикалом.

В случае алициклических диаминов VI и VII константы скорости реакции образования полиимидов k_1 и k_2 имеют высокие значения и превосходят соответствующие величины не только для соединения II, но и для соединений III и IV. И следовательно, при использовании в данном процессе диаминов ряда адамантана и циклогексана наиболее выраженным стерическим эффектом обладает полициклический фрагмент.

Исследование влияния природы растворителя на кинетические параметры реакции образования полиимидов показало, что увеличение реакционной способности исходных соединений зависит от природы используемого альфа-радикала.

Константы скорости реакции образования полиимидов

Диамин	Диангидрид				Диамин	Диангидрид				
	I		Ia *			I		Ia *		
	k_1 , $\text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	k_2 , мин^{-1}	k_1 , $\text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	k_2 , мин^{-1}		k_1 , $\text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	k_2 , мин^{-1}	k_1 , $\text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	k_2 , мин^{-1}	
II	—	—	—	—	VI	—	—	—	—	
			3,45	0,49				28,2	3,13	
III	29,7	5,04	24,8 18,0	4,27 1,75	VII	40,5	6,43	32,2 24,0	5,45 2,83	
IV	31,9	7,78	28,4 21,2	6,45 2,46	VIII	41,7	8,02	35,8 27,5	8,74 3,03	
V	0,50	—	0,27 0,24	—	IX	0,29	—	0,19 0,17	—	

* В числителе — значения констант k_1 и k_2 в нитробензоле, в знаменателе — в трикрезоле при 190°. В бензонитриле и 3,4-диметилфеноле для исходных соединений IV и Ia $k_1=6,52 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $k_2=4,35 \text{ мин}^{-1}$; $k_1=1,33 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $k_2=0,53 \text{ мин}^{-1}$ соответственно.

зумого растворителя и возрастает в ряду 3,4-диметилфенол, бензонитрил, трикрезол, нитробензол.

Таким образом, исследование кинетики образования полиимидов в растворе показало, что адамантансодержащие, алиптические и алифатические диамины обладают на 1–2 порядка более высокой реакционной способностью по сравнению с ароматическими. Причем скорость прямой реакции определяется как основностью диаминов, так и различной доступностью их реакционных центров.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
13 IX 1979

Литература

1. В. В. Коршак, С. С. Новиков, С. В. Виноградова, А. П. Хардин, Я. С. Выгодский, И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., Б21, 248, 1979.
2. С. В. Виноградова, Г. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 203, 821, 1972.
3. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1987, 1970.
4. Б. А. Королев, А. П. Хардин, С. С. Радченко, И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Ж. органич. химии, 14, 1632, 1978.

УДК 541.64:547 (39+532)

ВЛИЯНИЕ БЕНЗОЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИРОВАННУЮ НА КАТОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Безуглый В. Д., Михайлик В. Ф., Алексеева Т. А.

Как известно [1], изменение природы органического растворителя оказывает существенное влияние на различные стадии полимеризации, в особенности если она протекает по ионному механизму.

Цель настоящей работы – изучение влияния бензола на электрохимически инициированную на катоде полимеризацию метилметакрилата (ММА) в ДМФ.

Были изучены системы с содержанием MMA 20, 35 и 50 об.%. Концентрация бензола в бинарном растворителе ДМФ – бензол изменялась от 0 до 40 об.%. Электролиз системы проводили в гальваниостатическом режиме при силе тока 40 мА. Электролизер – ячейка с диафрагмой (рабочий объем – 25 мл), терmostатированная при $10 \pm 1^\circ$. Время электролиза 15 мин.

Катодом служила пластина из нержавеющей стали марки X18H10T, анодом – стеклографитовая пластинка (площадь каждого электрода 18 см²).

Диэлектрическая проницаемость среды измерена на мостовой установке [2] при частоте 1 Мгц при температуре $25 \pm 0,1^\circ$. Плотность исследуемых растворов определяли с помощью пикнометров.

Используемые для работы реагенты очищали по известным методикам [3, 4].

Полярографические исследования выполнены на полярографе LP-60 с чувствительностью 10^{-7} а на всю шкалу. Использовали ртутный капающий электрод со следующими характеристиками: $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2,54 \text{ м}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$ ($E=2,0$ в).

Как установлено методом циклической вольтамперометрии [5] и осциллополярографии [6], восстановление MMA в ДМФ происходит по следующему механизму:

