

($n=1$ — стехиометрический коэффициент реакции инициатора с ингибитором), составляет $1,82 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Этот результат хорошо согласуется со значением $k_{\alpha}=1,81 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, полученным из зависимости параметра $A = \frac{k_{\alpha}}{n} \alpha D_0$ от αD_0 , согласно методу [17] (рис. 2).

Аналогично поведение и ЦПК в исследованной системе (рис. 1, б). В этом случае $k_{\alpha}=6,7 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$.

Таким образом, на примере двух инициаторов (ДАК и ЦПК) экспериментально показано, что в области низких конверсий (до 10%) при полимеризации ММА скорость инициирования не изменяется, что согласуется с современными физическими представлениями о диффузии низкомолекулярных веществ в полимер-мономерных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Messerle P. E., Rafikov S. R., Gladyshev G. P. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 1, с. 158.
2. Gladyshev G. P., Messerle P. E., Omarov T. T., Rafikov S. R. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 5, с. 1093.
3. Messerle P. E., Gladyshev G. P. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1818.
4. Rafikov S. R., Messerle P. E., Gladyshev G. P., Shafrazi I. B. Polymer Letters, 1967, v. 5, № 8, p. 715.
5. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 11, p. 713.
6. De Schrijver F., Smets G. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 9, p. 2201.
7. Гук А. Ф., Цепалов В. Ф. Кинетика и катализ, 1974, т. 12, вып. 4, с. 910.
8. Brooks B. W. Proc. Roy. Soc. A, 1977, v. 357, № 1689, p. 183.
9. Арутун В. И., Ефимов Л. И., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 420.
10. Balke S. T., Hamielec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 3, p. 905.
11. Бадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 16, 34.
12. Tobolsky A. V. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 22, p. 5927.
13. NG S. G., Chee K. K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 2, p. 409.
14. Калечич И. И., Кузьмин М. Г., Зубов В. П., Лачинов М. Б., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1157.
15. Арутун В. И., Ефимов Л. И. Тр. по химии и хим. технологиям. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1970, вып. 2, с. 74.
16. Маринич В. Г., Коллинин А. И., Комлева В. Н., Переплетчикова Е. М. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, № 7, с. 1370.
17. Малышева Л. И., Дьячков А. И., Овчинникова Ю. И., Чувилин В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1535.

Поступила в редакцию
8.XII.1982

УДК 541.64:542.954:547.553.4

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ ИЗ ДИИЗОИМИДОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

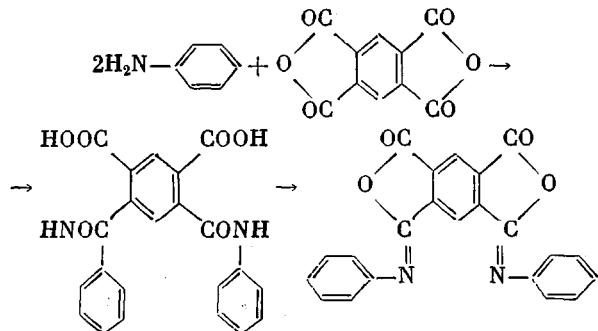
*Лихачев Д. Ю., Лавров С. В., Кардаш И. Е.,
Праведников А. Н.*

Основным методом получения ароматических полииимидов является синтез полииамидокислот реакцией диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами с последующей их циклизацией [1]. Этот метод имеет существенный недостаток, обусловленный равновесностью образования форполимера [2], что стимулирует поиск новых путей синтеза полииимидов.

В настоящей работе нами предпринята попытка получения полииимидов из диизоимидов ароматических тетракарбоновых кислот и аромати-

ческих диаминов. Известно, что изоимиды вступают в реакцию нуклеофильного замещения с аминами с образованием диамидов [3]. Кроме того, как показано в работе [4], полиамидоамиды подвергаются термической циклизации, при этом получаются полиимиды.

В качестве исходного мономера нами был использован ди-N-фенилизоимид пиromеллитовой кислоты, который получали следующим образом:



К раствору 1,33 г анилина в 10 мл ДМФА при перемешивании при комнатной температуре добавляли 1,81 г пиromеллитового диангидрида. Смесь перемешивали 1 ч, затем добавляли 3 мл трифторуксусного ангидрида. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали сухим бензолом и сушили в вакууме.

Структура синтезированного дизоимида подтверждается его ИК-спектром (рис. 1, спектр 1), в котором имеются характерные интенсивные полосы поглощения изоимидного цикла при 1795 и 925 cm^{-1} [5]. Диизоимид не плавится вплоть до 300°, однако претерпевает изменение окраски от желтого до оранжевого цвета при температуре выше 145°, что, по дан-

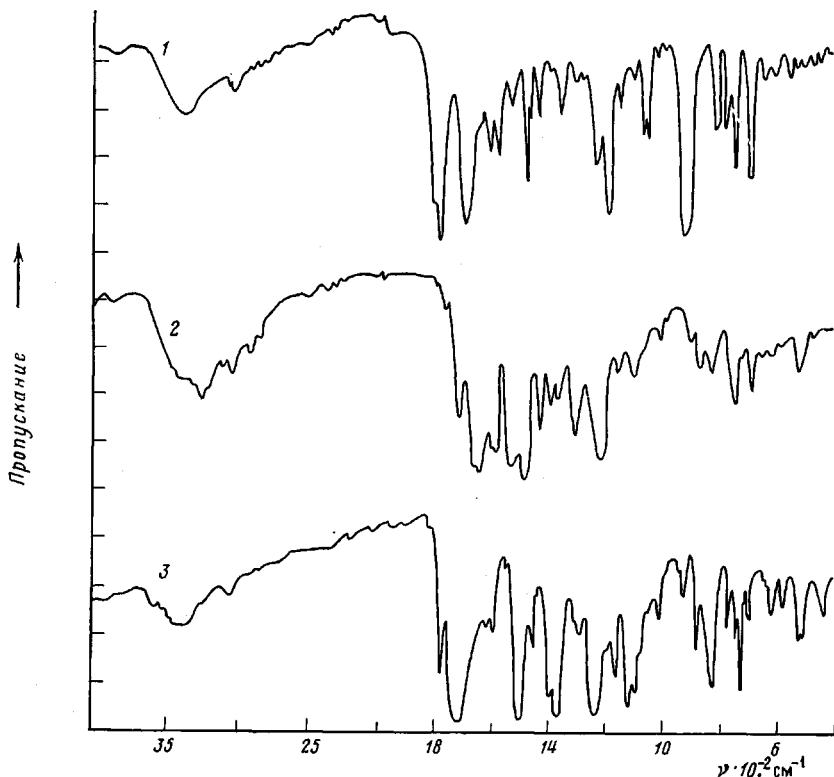


Рис. 1. ИК-спектры (N-фенил)пиromеллидиизоимида (1), поли-(o-N-фениламид)амида (2) и полиимида (3)

ным ИК-спектроскопии, связано с его изомеризацией в ди-N-фенилимид. Диизоимид растворим в N-метилпирролидоне, а при нагревании до 60° — в DMAA.

Поликонденсацию диизоимида с 4,4'-диаминодифениловым эфиrom проводили следующим образом. К раствору 0,52 г 4,4'-диаминодифенилового эфира в 17 мл N-метилпирролидона при перемешивании добавляли 0,98 г диизоимида при комнатной температуре. Реакционную смесь нагревали до 100° и перемешивали 12 ч. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и выливали в ацетон. Полимер отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Полученный форполимер представляет собой светло-коричневый порошок и характеризуется логарифмической вязкостью 0,18 дL/g (в растворе в ДМФ при 25° и концентрации 0,5 г/dL).

Форполимер имеет структуру полиамидоамида, что подтверждается наличием в ИК-спектрах полос поглощения при 1650 см⁻¹ (амид I) и при 1530 см⁻¹ (амид II) (рис. 1, спектр 2). В спектре имеются также полосы поглощения имидного цикла (1780, 1380 и 720 см⁻¹), что указывает на протекание в процессе синтеза форполимера в определенной степени реакции циклизации.

По данным ТГА, форполимер теряет в весе 31% при нагревании его до 300°, что близко к теоретическому количеству выделяющегося при циклизации анилина (32%) (рис. 2, кривая 1). Полимер, полученный термообработкой форполимера в вакууме при 300° в течение 1 ч, нерастворим в концентрированной серной кислоте.

ИК-спектр полученного продукта практически идентичен (рис. 1, спектр 3) спектру соединения I, синтезированного конденсацией пиromел-

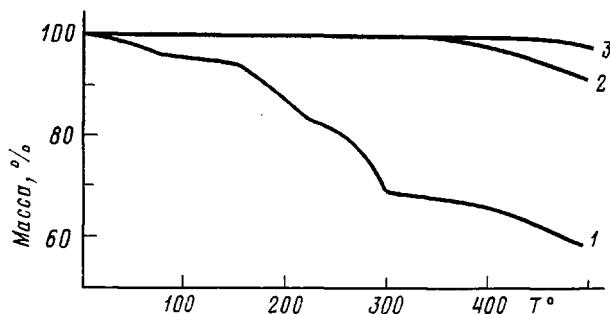
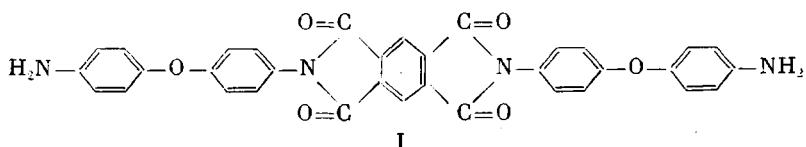


Рис. 2. Кривые ТГА полиамидоамида (1), полииамида, полученного циклизацией полиамидоамида (2), и полимида, полученного циклизацией полиамидокислоты (3)

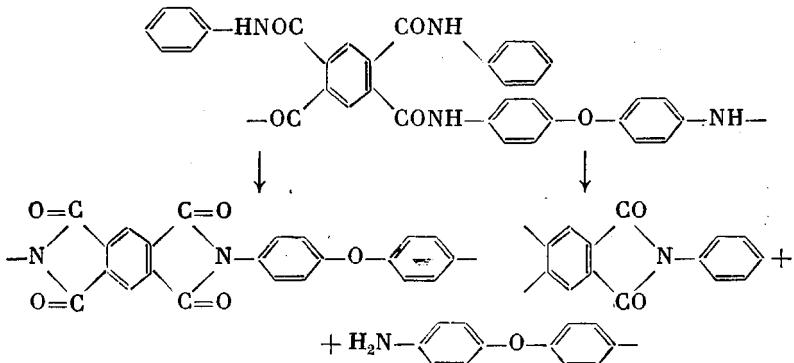
литового диангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром, взятым в мольном соотношении 1:2, с последующей термообработкой: 100° — 30 мин, 200° — 30 мин и 350° — 10 мин



Кроме того, сравнение со спектром полииамида, полученного термической циклизацией полиамидокислоты, соответствующего строения показывает также совпадение практически всех полос поглощения. Исключение составляет более четко выраженное поглощение в области 1620 см⁻¹ (так же как и в случае соединения I) и наличие полос поглощения при 690, 740 и 765 см⁻¹. Полосы поглощения при 690 и 740 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным колебаниям связей C—H монозамещенного бензольного

кольца, это подтверждается сравнением со спектром N,N'-дифенилпиромеллитимида. Полоса при 1620 см⁻¹ в спектрах синтезированного полимера и соединения I, очевидно, относится к валентным колебаниям CN-связи ароматических концевых аминогрупп. Кроме того, в спектрах полученного полимера и соединения I имеется полоса при 3300 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям NH-групп. Происхождение полосы при 765 см⁻¹ остается неясным; следует отметить, что она отсутствует в спектрах исходных мономеров и форполимера.

Таким образом, из анализа ИК-спектров следует, что реакция имидизации протекает по двум направлениям, одно из которых приводит к разрыву цепи полимера



По данным ТГА (рис. 2, кривая 2), циклизованный полимер начинает терять вес при ~350°, т. е. уступает по термической стойкости полиииду, полученному из пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира обычным методом (рис. 2, кривая 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowes G. M., Frost L. W. J. Polymer Sci. A-1, 1963, № 12, p. 3135.
2. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
3. Toranzo E. G. D., Briex J. A. J. Medicinal. Chem., 1967, v. 10, № 5, p. 982.
4. Delvigs P., Li Chen Hsu, Serafini T. T. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 1, p. 29.
5. Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1764.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12.XII.1982

УДК 541.64:547.223

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

*Смирнова Л. А., Свешникова Т. Г., Семчиков Ю. Д.,
Кутырова Е. С., Гришин Д. Ф.*

Общеизвестно, что СBr₄ относится к группе наиболее эффективных передатчиков цепи. Нами обнаружено, что СBr₄ является также исключительно эффективным катализатором спонтанной олигомеризации N-винилпирролидона (ВП), протекающей по радикальному механизму.