

положением о возможности реакции фенолиза мочевинных связей в щелочной среде.

Таким образом, использование органофункциональных кремнийорганических диаминов в реакциях с карбонатами открывает возможности для получения в мягких условиях олигомочевинсилоксанов с концевыми уретановыми и аминными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foldi V., Campbell F. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. № 1. P. 1.
2. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 991.
3. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Копылов В. М., Травкин А. Е., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 752.
4. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Эльцефон Б. С., Коршак В. В., Кузнецов А. И., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1369.
5. Yamazaki N., Iguchi T. // J. Polymers Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 835.
6. Кацарава Р. Д., Каргвелишвили Т. М., Даудович Ю. А., Заалишвили М. М., Рогожин С. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 353.
7. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 89.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров,
Москва

Поступила в редакцию
25.06.91

УДК 541.64:536.7:542.952

© 1992 г. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель,
В. А. Панкратов, А. Г. Чернышева, Л. И. Комарова

СКОРОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4,4'-бис-(малеинимидафенил)метана в массе

Методами двойного калориметра и ИК-спектроскопии измерены скорость и энタルпия полимеризации 4,4'-бис-(малеинимидафенил)метана в массе в присутствии в качестве катализаторов диазобициклооктана, октаноата цинка и двойной каталитической системы (диазобициклооктан+октаноат цинка). Показано, что по скорости полимеризации исследованные системы можно расположить в следующий ряд:

$$v_{\text{макс. диазобициклооктан}} > v_{\text{макс. октаноат цинка}} > v_{\text{макс. без катализатора}}$$

Энталпия реакции полимеризации 4,4'-бис-(малеинимидафенил)метана в массе найдена равной $\Delta_H^{\circ} = -89,5 \pm 1,7$ кДж/моль.

Полималеинимиды, получаемые термической полимеризацией ароматических бис-малеинимидов, обладают высокой тепло- и термостойкостью, однако композиционные материалы на их основе зачастую характеризуются неудовлетворительными механическими свойствами. Для улучшения этих показателей бис-малеинимид модифицируют диаминами, эпоксидными смолами, циановыми эфирами и т. д. [1, 2].

Промышленное применение нашли продукты взаимодействия бис-малеинимидов с диаминами марки «Kinol», «Kerimid» (Франция) и ПАИС (СССР). Весьма перспективными являются сополимеры бис-малеинимидов с дициановыми эфирами [3]. В качестве катализаторов при

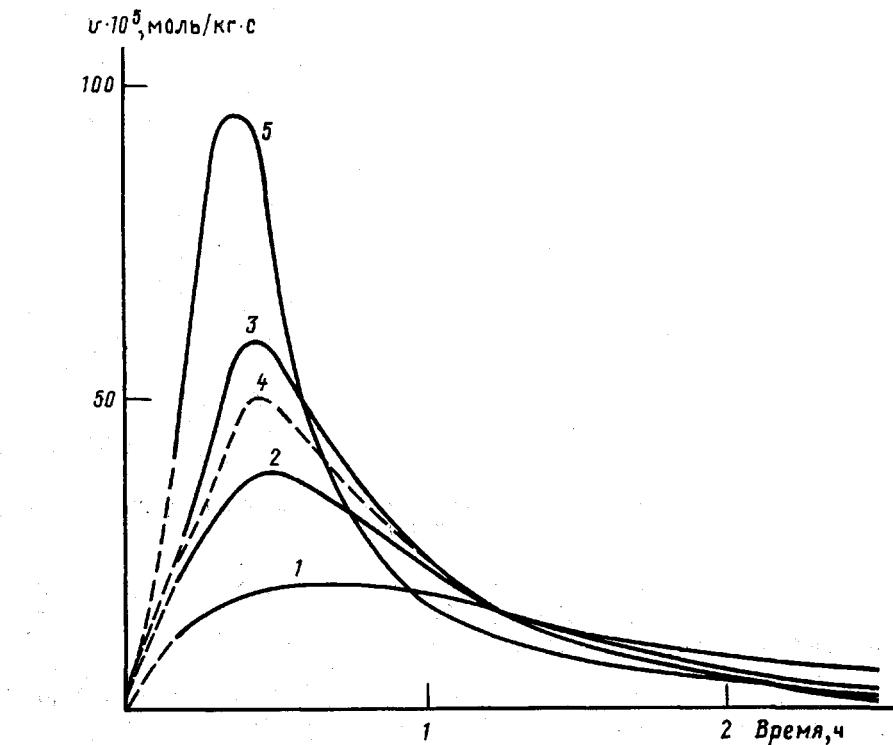


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации БМИ в массе при 448 К в присутствии катализаторов. Здесь и на рис. 2: $c_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 — без катализатора, 2 — октаноат цинка, 3 — ДАБКО, 4 — ДАБКО : октаноат цинка = 1 : 1, 5 — $c_{\text{ДАБКО}} = c_{\text{октаноат цинка}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

их получении используются смеси различных третичных аминов с солями металлов, такими, как октаноат цинка, нафтенат кобальта и т. п. [4, 5].

В литературе практически отсутствуют данные о химической структуре образующихся сополимеров. В настоящей работе проведено изучение влияния различных катализаторов на скорость полимеризации одного из компонентов — бис-малеинимида. Интересно также измерить тепловые эффекты полимеризации бис-малеинимида.

Скорость и энталпию полимеризации 4,4'-бис-(малеинимидофенил)метана (**БМИ**) в массе в изотермических условиях определяли в присутствии в качестве катализаторов диазобициклооктана (**ДАБКО**), октаноата цинка и двойной каталитической системы (**ДАБКО+октаноат цинка**), а также и без катализатора.

4,4'-Бис-(малеинимидофенил)метан очищали перекристаллизацией из толуола, $T_{\text{пл}}=155^\circ$, фенилмалеинимид — перекристаллизацией из *n*-гептана, $T_{\text{пл}}=87-88^\circ$. Использовали октаноат цинка фирмы «Akso», содержание цинка (металла) 23,5 %. Диазобициклооктан очищали перекристаллизацией из толуола, $T_{\text{пл}}=159^\circ$. Катализаторы вносили в реакционную ампулу в виде раствора в этилацетате, который удаляли затем из реакционной среды в вакууме.

Скорость полимеризации БМИ в присутствии использованных катализаторов измеряли по количеству теплоты в функции времени с помощью двойного калориметра [6]. Тепловой эффект реакции определяли графическим интегрированием кинетических кривых. Глубину конверсии БМИ

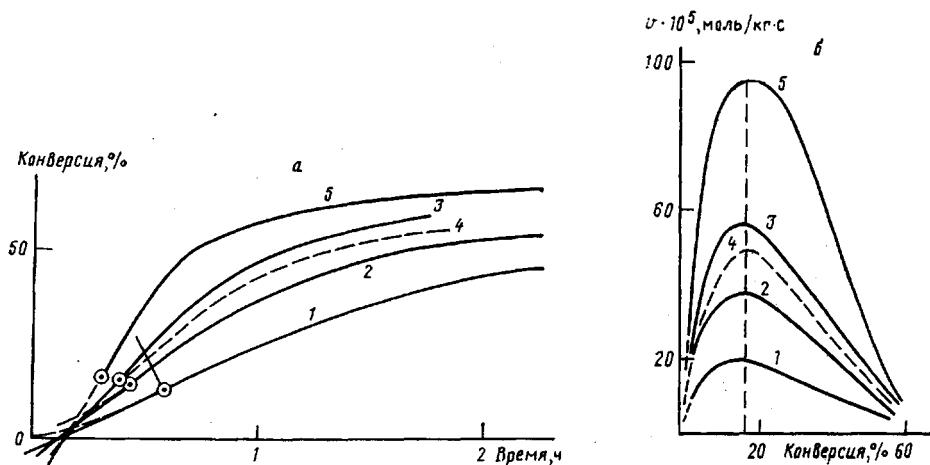


Рис. 2. Конверсия БМИ во времени (а) и зависимость скорости полимеризации БМИ от конверсии (б)

определяли методом ИК-спектроскопии по уменьшению оптической плотности полосы поглощения в области 690 cm^{-1} , соответствующей внешнеплоскостному деформационному колебанию группы CH во фрагменте $-\text{HC}=\text{CH}-$ малеинимидного цикла. В качестве внешнего стандарта использовали BaSO_4 , имеющий полосы поглощения в области $610-630\text{ cm}^{-1}$. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20, призма КBr.

На рис. 1 представлены кинетические кривые тепловыделения при полимеризации БМИ в массе в присутствии использованных катализаторов. Характерным для всех кривых является рост скорости тепловыделения во времени до достижения максимального значения и затем резкое снижение к концу наблюдения за реакцией.

Независимо от природы использованных катализаторов период индукции полимеризации (рис. 2, а) и глубина превращения БМИ в полимер в момент достижения максимальной скорости (рис. 2, б) остаются величинами постоянными и равными соответственно ~ 10 мин и $\sim 20\%$.

Как следует из рис. 1, по скорости реакции исследованные системы можно расположить в следующий ряд:

$$\begin{array}{c} v_{\max} > v_{\max} \\ \text{ДАБКО} \quad \text{октаноат} \quad \text{без катализатора} \\ & & \text{цинка} \end{array}$$

При катализе полимеризации БМИ под действием указанных выше соединений, по-видимому, проявляется амбифункциональность этого мономера. Так, катализатор ДАБКО из-за нуклеофильности атома азота обладает склонность к комплексообразованию с БМИ, двойная связь которого отличается сильной электронодефицитностью благодаря соседству с электроноакцепторными карбонильными группами имидного цикла. В то же время октаноат цинка способен к комплексообразованию с электронодонорными соединениями в случае $d-\pi$ -связывания между металлом и лигандом. При этом БМИ уже выполняет роль электронодонорного соединения, что обусловлено наличием неподеленных электронных пар у атомов кислорода карбонильных групп и электронодонорных π -связей.

Вследствие комплексообразования БМИ с катализаторами электронная плотность двойной связи БМИ понижается и, следовательно, значительно ослабляется ее прочность, в результате чего облегчается полиме-

ризация БМИ с раскрытием двойной связи малеинимидного цикла, ведущая к образованию спиртого полимера.

Путем графического интегрирования кинетических кривых скорость — время был определен тепловой эффект полимеризации БМИ в массе, а с учетом глубины конверсии — энталпия этой реакции $\Delta_{\text{r}}H_{448} = -89,5 \pm 1,7$ кДж/моль БМИ.

Близкой к этой величине (в пересчете на π-связь БМИ) оказалась энталпия полимеризации фенилмалеинимида в массе при 453 К в присутствии двойной каталитической системы (ДАБКО — октаноат цинка), которая найдена равной $\Delta_{\text{r}}H_{453} = -45,6 \pm 5,9$ кДж/моль фенилмалеинимида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Developments in Reinforced Plastics-5. 1986. V. 5. № 7. P. 39.
2. Varma J. K., Sharma R. // Thermochim. Acta. 1990. V. 160. № 2. P. 209.
3. Панкратов В. А. // ЖВХО им. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 459.
4. Chem. Abstrs. 1981. V. 95. № 26. 220774g.
5. Chem. Abstrs. 1982. V. 96. № 18. 144187w.
6. Чиль-Геворгян Г. М., Бонецкая А. К., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1794.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
01.07.91

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР,
Москва

УДК 541.64:542.943:546.215

© 1992 г. Ю. Б. Америк, Л. А. Широкова, С. А. Слепцова,
М. П. Филатова

РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Изучены молекулярно-массовые характеристики, состав и строение продуктов окисления полипропиленсульфида перекисью водорода. Методами ИК-, ПМР-, ЯМР ^{13}C -спектроскопии, ДСК, ГПХ, элементного анализа установлено, что наряду с основной реакцией окисления протекают реакции деструкции, сопровождающиеся уменьшением ММ и десульфированием полимера. Предложено два механизма десульфирования.

Высокомолекулярные полисульфиды, содержащие в основной цепи связи $-\text{C}-\text{S}-$, и продукты их окисления — сульфоксиды и сульфоны представляют практический интерес. Они могут быть использованы в качестве герметиков [1, 2], спецкаучуков [2], фотрезистов [3, 4], окисляющих агентов и лигандов для ионов металлов [5, 6].

Одним из способов получения полиалкиленсульфоксидов и полиалкиленсульфонов является окисление соответствующих полисульфидов



Литературные данные по окислению полипропиленсульфида (ППС) ограничены [7, 8]. Авторы работы [8] показали, что в процессе окисле-