

УДК 547.159.2

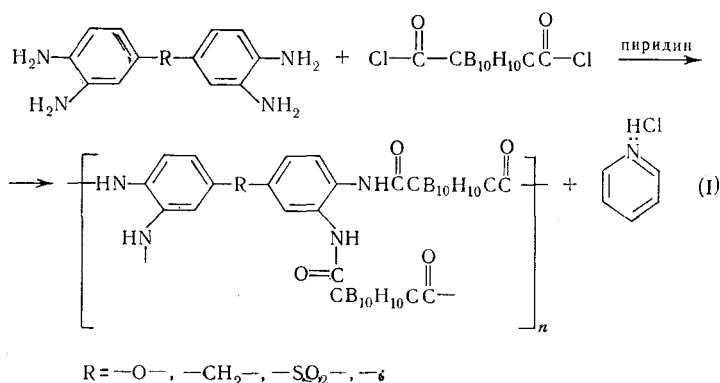
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Н. И. БЕКАСОВА,
В. В. ВАГИН, А. А. ИЗЫНЬЕВ

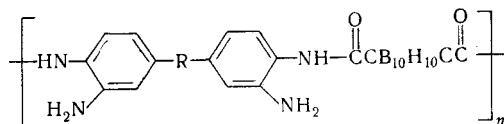
РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА МАКРОМОЛЕКУЛЫ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Обычно регуляторами процесса роста цепи как в равновесной, так и в неравновесной поликонденсации являются вводимые в сферу реакции различные монофункциональные вещества (¹). Нами было обнаружено, что регулирование процесса роста макромолекулы в неравновесной поликонденсации дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами можно осуществлять добавлением различных количеств солянокислого пиридина.

Мы нашли, что при проведении неравновесной поликонденсации дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами в растворе пиридина в интервале температур $-30 \div -5^\circ$ в течение 1—2 мин. образуются нерастворимые сшитые полимеры. Вероятной причиной этого является одновременное взаимодействие почти всех аминогрупп тетрамина с дихлорангидридом *м*-карборандикарбоновой кислоты по схеме:



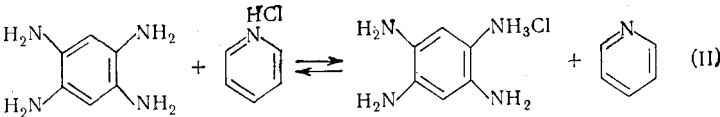
Однако при проведении этой реакции в тех же условиях в присутствии солянокислого пиридина происходит образование растворимых *м*-карборансодержащих полиаминоамидов:



Структура полученных *м*-карборансодержащих сшитых полимеров и полиаминоамидов находится в соответствии с данными элементарного анализа (см. табл. 1). Кроме того, наличие первичных аминогрупп в полиаминоамидах установлено присутствием в и.-к. спектрах характерной для аминогрупп полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , а также их способностью взаимодействовать с хлорангидридами карбоновых кислот (хлористым бензоилом, хлорангидридом *м*-карборанмонокрбоновой кислоты), ангидридами карбоновых кислот (фталевым, пиромеллитовым) и образовать

вать солянокислые соли, что подтверждается данными элементарного анализа.

По-видимому, в присутствии солянокислого пиридина процессу поликонденсации предшествует равновесная реакция:



В процессе этой реакции изменяется реакционная способность аминогрупп тетрамина ⁽²⁾, что далее оказывает влияние на следующие этапы поликонденсации. Так как реакция (II) является равновесной, то увеличение количества солянокислого пиридина должно привести к смещению равновесия этой реакции вправо.

Таким образом, если в отсутствие солянокислого пиридина образуются полимеры сшитой структуры, то по мере увеличения количества солянокислого пиридина можно ожидать образования вначале растворимых разветвленных полимеров, а затем и полимеров линейной структуры.

Для проверки этого предположения поликонденсацию ароматических тетраминов с дихлорангидридом *м*-карборандикарбоновой кислоты проводили в пиридине, содержащем различные количества хлоргидрата пиридина. Результаты этой поликонденсации представлены на рис. 1. Во всех трех случаях с увеличением количества солянокислого пиридина до определенного значения наблюдается рост вязкостных характеристик полимеров, причем оптимальное количество хлоргидрата пиридина зависит

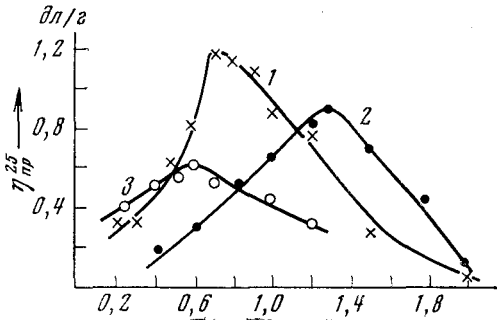


Рис. 1. Влияние количества солянокислой соли пиридина на вязкостные характеристики полимеров, полученных взаимодействием эквимолекулярных количеств дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида (1), 3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфона (2), 3,3',4,4'-тетраминодифенилметана (3). *T*_{реакц} = -30° С, *C*_{р.смеси} = 0,1 мол/л. По оси абсцисс показано молярное отношение хлоргидрата пиридина к тетрамину

Т а б л и ц а 1

Сравнение состава полимеров, полученных на основе дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов в среде пиридина без добавления хлоргидрата пиридина (I) и при его добавлении (II)

Звено полимера	R	Найдено, %				Вычислено, %			
		C	H	B	N	C	H	B	N
$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 - \text{R} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O}) \right]_n$	-O-	41,27	5,14	31,76	10,42	38,58	5,10	34,78	9,07
	-CH ₂ -	42,64	5,31	31,12	9,87	40,61	5,17	34,82	9,04
	-	41,84	5,06	32,75	9,06	38,42	5,13	34,62	8,97
	-SO ₂ -	37,17	4,71	30,48	10,14	35,80	4,48	32,32	8,36
	-O-	44,67	5,44	26,58	12,46	45,13	5,23	25,41	13,12
$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 - \text{R} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O}) \right]_n$	-CH ₂ -	48,12	5,19	24,98	12,81	48,28	5,66	24,44	13,25
	-	45,29	5,73	27,72	10,96	46,83	5,37	26,36	13,65
	-SO ₂ -	39,96	5,10	22,99	11,34	40,51	4,64	22,75	11,81

от природы исходного тетрамина и равняется 0,6–1,3 моля на 1 моль исходного тетрамина. При дальнейшем увеличении количества солянокислого пиридина происходит уменьшение вязкостных характеристик полимеров, а при увеличении его содержания до 2 молей на моль тетрамина полимеры вообще не получаются. Очевидно, аминогруппа, солеобразно связанная с

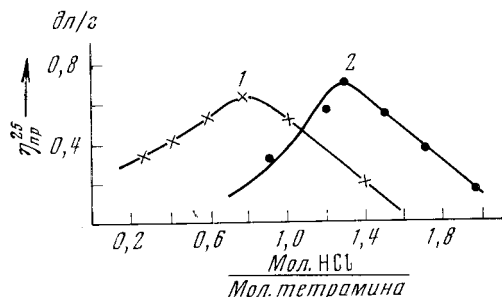
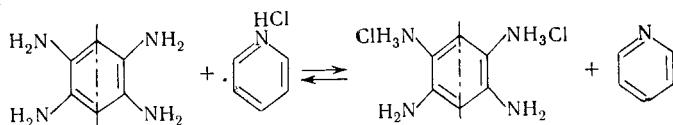


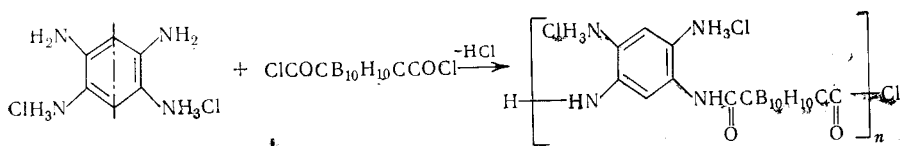
Рис. 2. Влияние количества солянокислой соли тетрамина, взятой в молях НСl на моль тетрамина, на вязкостные характеристики полимеров полученных взаимодействием эквимолекулярных количеств дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида (1) и 3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфона (2). $T_{\text{реакц}} = -30^\circ \text{C}$, $C_{\text{р.смеси}} = 0,1 \text{ мол/л}$

молекулой хлористого водорода, неспособна конкурировать по своей реакционной способности со свободными аминогруппами и поэтому не взаимодействует с хлорангидридом дикарбоновой кислоты. В этом заключается механизм, посредством которого солянокислый пиридин осуществляет свое действие.

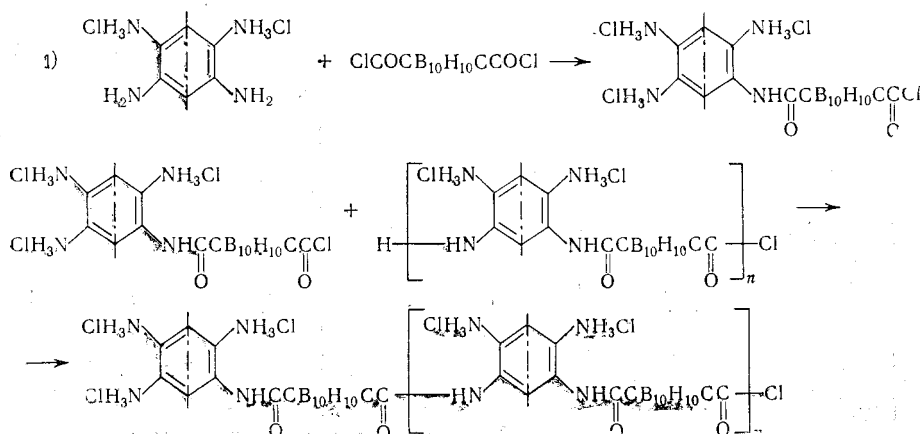
На первом этапе реакции происходит уменьшение функциональности тетрамина



Далее происходит рост полимерной цепи по реакции:



Обрыв полимерной цепи возможен двумя путями:





Растворимые полимеры с максимальными вязкостными характеристиками были получены в интервале температур $-30 \div -20^\circ$ и концентрации исходных веществ 0,1 мол/л. При проведении поликонденсации при комнатной температуре наблюдается понижение вязкостных характеристик полимеров. Изменение концентрации исходных веществ в пределах 0,1–0,25 мол/л при оптимальном содержании хлористого водорода в реакционной смеси и температуре $-30 \pm 20^\circ$ не влияет на значение вязкостных характеристик полимеров.

Поступило
1 XI 1972

¹ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968, стр. 118. ²П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, Л., 1970, стр. 130.