

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ
ДИАНГИДРИДА ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ОДНОСТАДИЙНЫМ
СПОСОБОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ,
ИХ ОКИСНЫХ И ЗАКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Бойко Г. И., Умерзакова М. Б., Жубанов Б. А.

Ранее было показано, что третичные амины являются специфическими катализаторами реакции ацилирования диаминов диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот [1–3] в растворе в крезолах, способствуя образованию высокомолекулярных растворимых полиимидов. Перспективным направлением в синтезе таких полимеров является поиск новых катализаторов реакции их образования, обладающих более высокой эффективностью и работающих в мягких условиях. В настоящей работе приведены результаты исследования реакции ацилирования ароматических диаминов диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот в растворителях фенольного типа в присутствии хлоридов металлов и их окисных и закисных соединений.

—Крезол очищали многократной перегонкой в токе аргона; т. кип. 198°/698 тор. 4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали возгонкой в вакууме при 200° и остаточном давлении 10⁻³ тор; т. пл. 186°.

Диангидрид трициклоценететракарбоновой кислоты (АБ) очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида; т. пл. 354–355°.

Хлорное олово очищали перегонкой в токе аргона при 112°. Безводное хлорное железо получали хлорированием металлического железа [4].

Синтез полиимидов осуществляли следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода инертного газа помещали 10,01 г (0,05 моля) ДАДФЭ, 13,7 г (0,05 моля) диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты и приливали 55 мл *m*-крезола. Колбу с реакционным раствором помещали в баню с температурой 80°. В гомогенный раствор при перемешивании прибавляли 0,08 г (0,00049 моля) FeCl₃. При этой температуре реакционную смесь выдерживали 0,5 часа, затем температуру поднимали до 180°, выдерживали 1,5 часа и разбавляли 400 мл *m*-крезола. Из раствора полимера отливали тонкие, эластичные пленки, или полимер высаживали в ацетон. Выход полиимida 98%. Полимер идентифицировали по ИК-спектрам и элементному анализу. Термические свойства определяли по данным динамического ТГА.

Как было показано ранее [2, 3], на процесс образования полиимидов в присутствии катализатора оказывает влияние концентрация исходных мономеров, природа катализатора и его концентрация, продолжительность реакции, порядок введения реагентов и другие факторы.

Для нахождения оптимальных условий синтеза полиимida в присутствии металлоксодержащих катализаторов были выбраны факторы, наиболее сильно влияющие на течение процесса: концентрация и природа катализатора, концентрация мономеров, температура и продолжительность процесса. В качестве параметра оптимизации была принята приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полиимida в диметилсульфоксиде при 20°.

На рис. 1 показаны зависимости приведенной вязкости полиимida от концентрации мономеров в *m*-крезоле в присутствии катализаторов — окиси и закиси железа и хлорного железа. Видно, что кривые концентрационной зависимости имеют ярко выраженный экстремальный характер, причем оптимальные концентрации мономеров зависят от природы катализатора. Так, вязкость полимера в присутствии FeCl₃ достигает наивысшего значения при концентрации мономеров 27 вес. %.

Существенное значение на молекулярную массу полиимida оказывает концентрация катализатора (рис. 2). В отсутствие катализатора вязкость полимера, полученного в сравнимых условиях, имеет значение 1,2 д.л./г;

по мере добавления катализатора вязкость полиимида увеличивается, достигая оптимального значения при концентрации FeCl_3 0,5 мол. % ($\eta_{\text{пр}}=2,25 \text{ дL/g}$), Fe_2O_3 1,0 мол. % ($\eta_{\text{пр}}=2,2 \text{ дL/g}$), FeO 1,0 мол. % ($\eta_{\text{пр}}=2,0 \text{ дL/g}$) по отношению к сумме мономеров.

С целью повышения молекулярной массы полиимида и соответственно улучшения его механических свойств в качестве катализатора реакции АБ и ДАДФЭ было использовано хлорное олово.

При поиске оптимальных условий синтеза полиимида на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового

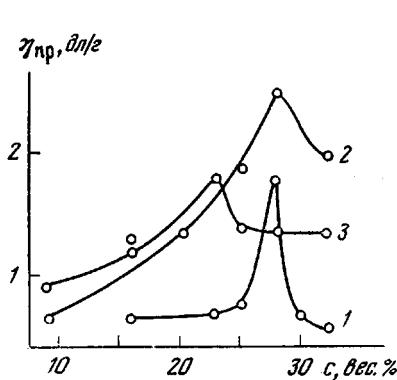


Рис. 1

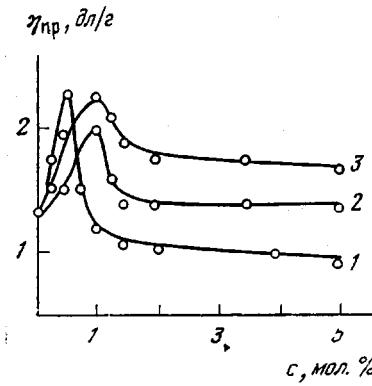


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полиимида на основе АБ и ДАДФЭ от концентрации мономеров в присутствии 5 мол. % FeCl_3 (1), 5 мол. % FeO (2) и 10 мол. % Fe_2O_3 (3)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полиимида на основе АБ и ДАДФЭ от концентрации катализаторов: 1 – FeCl_3 , 2 – FeO , 3 – Fe_2O_3 . Концентрация мономеров 23 вес. %

эфира в присутствии SnCl_4 использовали метод планирования эксперимента.

Был выбран ротатабельный план второго порядка, поскольку, как показано выше, зависимости вязкости от концентрации катализатора, мономеров, температуры и времени носят нелинейный характер. Область варьирования каждого фактора была выбрана вблизи предполагаемого оптимума.

Расчеты коэффициентов уравнения регрессии, проверка уровня значимости их, а также адекватность уравнения регрессии производили по общепринятой методике [5, 6].

В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии, которое в кодированных переменных имело вид

$$\eta_{\text{пр}} = 3,54 + 0,24x_4 - 0,2x_1x_4 - 0,23x_2x_3 - 0,35x_1^2 - 0,23x_2^2 - 0,35x_3^2 - 0,25x_4^2$$

Проверка по критерию Фишера показала, что уравнение адекватно с 95%-ной доверительной вероятностью. Переход к натуральным значениям факторов осуществлялся по формуле

$$X_i = \frac{A_i - A_0}{\Delta A},$$

где X_i – кодированное значение фактора (безразмерная величина), A_i и A_0 – натуральные значения фактора (его текущее значение и его значение на нулевом уровне соответственно), ΔA – натуральное значение интервала варьирования фактора.

Уравнение в натуральных переменных имело вид

$$\eta_{\text{пр}} = -110,21 + 0,12A_1 + 13,92A_2 + 13,5A_3 + 0,804A_4 + 0,004A_1 \cdot A_4 - 1,53A_2 \cdot A_3 - 0,014A_1^2 - 2,6A_2^2 - 1,44A_3^2 - 0,0025A_4^2,$$

где A_1 – концентрация мономеров, A_2 – концентрация SnCl_4 , A_3 – температура реакции, A_4 – время реакции.

При аналитическом исследовании уравнения методом градиента были получены оптимальные значения факторов, которые оказались равными $A_1=30$ вес. %, $A_2=1,5$ мол. %, $A_3=187^\circ$, $A_4=4$ часа. При данных значениях факторов рассчитанная вязкость полиимида 3,84 дL/g.

Экспериментальная проверка полученных оптимальных условий синтеза подтвердила близость расчетных и экспериментальных максимальных значений приведенной вязкости полиимида. В указанных условиях синтезирован полиимид с $\eta_{\text{пр}} = 3,7 \text{ дЛ/г}$.

Полиимида, полученные в одну стадию в *m*-крезоле в присутствии добавок окиси и зажиси железа, его хлоридов и SnCl_4 , характеризуются хорошей растворимостью в полярных растворителях (ДМФ, N,N-диметилакетамиде, диметилсульфоксиде), а полиимида пленки отличаются повышенной адгезией к металлической поверхности.

Растворимость синтезированных полиимида позволила определить некоторые гидродинамические и конформационные характеристики полиимида. В частности, значения констант K и α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка оказались близкими к полученным ранее для полиимида, синтезированных в присутствии третичных аминов [2].

Молекулярные массы полиимида, полученных в присутствии FeCl_3 и SnCl_4 , имели соответственно значения 160 000 и 550 000, в то время как в условиях обычного двухстадийного синтеза молекулярные массы полимера не превышали значения 30 000—50 000.

Строение полученных полимеров было подтверждено данными ИК-спектрального и элементного анализов. В ИК-спектре полимера содержатся максимумы поглощения в областях 1380, 1720, 1760 см^{-1} , характерные для имидных групп. Полосы поглощения амидных групп в спектре отсутствуют.

Динамический ТГА показал, что температура начала разложения полиимида 360—380°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
20 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Н. Ю. Шпильман, Вестник АН КазССР, 1976, № 1, 12.
2. Б. А. Жубанов, Высокомолек. соед., A20, 729, 1978.
3. Б. А. Жубанов, Тезисы доклада на 6-ом Международном симпозиуме по поликонденсации, Карл-Маркс-Штадт, 1977.
4. Ю. В. Каракин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, «Химия», 1974, стр. 108.
5. В. Б. Тихомиров, Планирование и анализ эксперимента. «Легкая индустрия», 1974, стр. 160.
6. В. В. Налимов, Теория эксперимента, «Наука», 1971, стр. 150.

УДК 541.64:539.53

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗНЫХ СТЕРЕОФОРМ

Ераева Л. В., Шаховская Л. И., Ажермачев А. К.,
Гай Н. И., Зонова Г. И., Несын Г. В.

Изучением свойств разбавленных растворов смесей ПММА разных стереоформ была доказана межмолекулярная стереоассоциация изотицидиносегментов полимерных цепей [1—4]. Увеличение концентрации раствора способствует росту числа ассоциированных стереосегментов и переходу раствора в гель [2]. При этом ассоциированные сегменты рассматриваются как места сшивки пространственной сетки геля [4].

Известно, что уже незначительное сшивание между макромолекулами в растворах оказывает большое влияние на их реологические свойства. Поэтому представляло интерес использовать реологический метод для изучения поведения смесей растворов ПММА разных стереоформ.