

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА  
БИЦИКЛО-(2,2,2)-ОКТАН-2,3,5,6-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

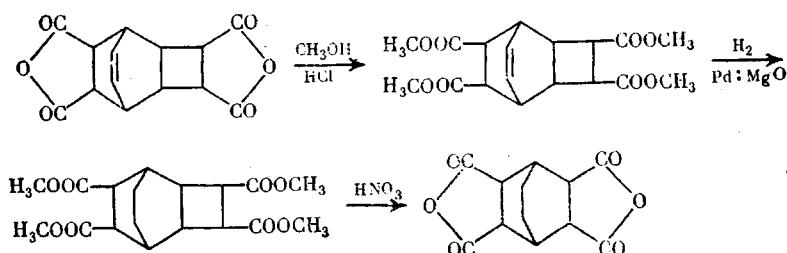
**Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Шпильман Н. Ю.,  
Соломин В. А.**

Ранее [1] были синтезированы полiamидокислоты (ПАК) и полиимиды (ПИ) на основе диангидридов трициклоцентетракарбоновых кислот (фотоаддуктов малеинового ангидрида и ароматических углеводородов) с различными диаминами. В ходе исследований было установлено, что реакционная способность этих соединений при ацилировании диаминов [2], а также термическая стабильность конечных полиимидов [3] определяются особенностями химического строения исходных фотоаддуктов, в частности присутствием в их структуре эндоэтиленовой связи. Известно [3], что диангидриды трициклоцентетракарбоновых кислот при повышенных температурах диссоциируют на исходные компоненты, что является фактором, лимитирующим термостойкость полиимидов на их основе.

В настоящей работе получен ряд не описанных в литературе полиимидов на основе диангидрида бицикло-(2,2,2)-октан-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (I) с различными диаминами по двустадийному методу [4] и изучены закономерности их синтеза.

У полимеров на основе I можно было ожидать повышения устойчивости к процессам термо- и термоокислительного распада за счет изменения химизма деструкции по сравнению с полиимидами, содержащими трициклоценовые фрагменты в основной цепи.

Синтез I был осуществлен по методике работы [5] из диангидрида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-деп-9-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (ДТДК) по следующей схеме:



Основные закономерности синтеза ПАК изучены на примере взаимодействия I с диаминодифенилоксидом (ДАДФЭ).

Исследование влияния природы растворителя на молекулярную массу образующейся ПАК показало, что лучшие результаты получаются в ДМАА, поэтому все дальнейшие эксперименты проводили в указанном растворителе.

Методом ИК-спектроскопии была изучена кинетика поликонденсации I с ДАДФЭ в интервале температур 303–333 К.

За ходом реакции следили по убыли оптической плотности полосы поглощения ангидридных групп [2]. Пользуясь калибровочным графиком, получали кинетические кривые зависимости концентраций ангидридных групп от времени (рис. 1). Порядок реакции, определенный из графика зависимости логарифма скорости реакции от текущей концентрации ан-

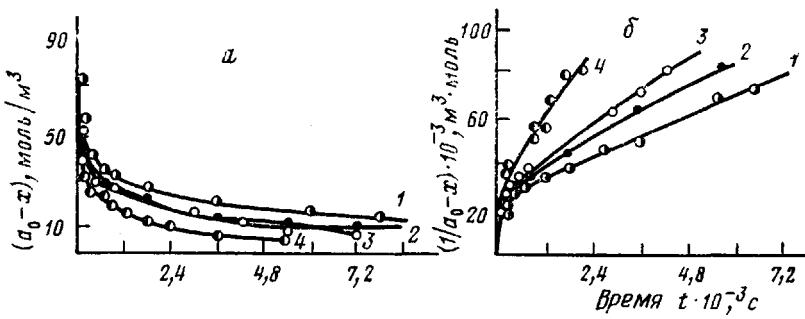


Рис. 1. Кинетические кривые реакции I с ДАДФЭ в среде ДМАА (а) и линейные анаморфозы кинетических кривых в координатах необратимой реакции второго порядка (б) при 303 (1), 313 (2), 323 (3) 333К (4)

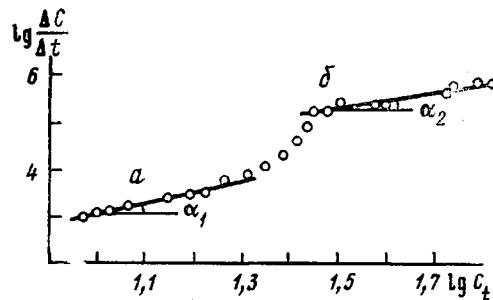


Рис. 2. Определение временного порядка реакции I с ДАДФЭ в среде ДМАА при 303К.  $C_1=0,1358$ ;  $C_{\text{дадфэ}}=0,1388$  моль/л; а — конверсия 50%; б — 70%;  $n=\tan \alpha_1=\tan \alpha_2=2$

гидридных групп при стехиометрическом соотношении компонентов, оказался равен двум для первой и второй стадий реакции (рис. 2).

Линейные анаморфозы кривых в координатах реакций второго порядка состояли из двух прямолинейных участков с различными углами наклона. Переходная область на графиках соответствовала 50%-ному превращению ангидридных групп.

Принимая во внимание предел чувствительности метода ИК-спектроскопии, величину константы равновесия исследуемой реакции оценили как большую, чем  $10 \text{ м}^3/\text{моль}$  [6].

При таком значении константы равновесия, согласно работе [6], константы скорости образования ПАК можно рассчитывать по уравнению необратимой реакции второго порядка.

Рассчитанные подобным образом константы скорости быстрой  $k_1$  и медленной  $k_2$  стадий реакции, а также энергии активации  $E_1$  и  $E_2$  и предэкспоненты  $K_0^1$  и  $K_0^2$  даны в табл. 1.

Причиной двустадийности реакции синтеза ПАК, по-видимому, является обсуждавшееся ранее понижение реакционной способности функцио-

Таблица 1

Кинетические параметры взаимодействия I с ДАДФЭ в ДМАА

T, K	$k_1 \cdot 10^5$ , $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	$E_1, \text{кДж}/\text{моль}$ ( $K_0^1$ )	$k_2 \cdot 10^5$ , $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	$E_2, \text{кДж}/\text{моль}$ ( $K_0^2$ )
303	6,5	—	0,6	—
313	10,0	25	0,9	33
323	12,5	$10^4$	1,1	$4 \cdot 10^4$
333	14,0	—	2,1	—

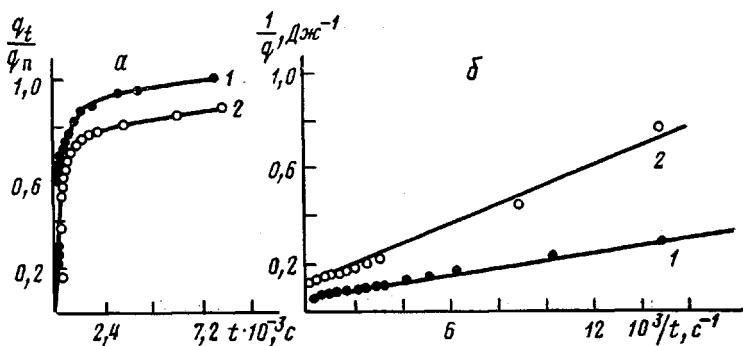


Рис. 3. Кинетические кривые тепловыделения реакции I с ДАДФЭ в среде DMAA при 303К (а) и их анаморфозы в координатах реакции второго порядка (б). 1:  $C_1=0,3921$ ,  $C_{\text{дадфэ}}=0,3932$  моль/л; 2:  $C_1=0,1964$ ,  $C_{\text{дадфэ}}=0,1982$  моль/л

нальных групп в димерах, образующихся на первой стадии поликонденсации [7].

Считая скорость выделения тепла в ходе реакции пропорциональной скорости самой реакции, исследовали процесс образования ПАК на основе I и ДАДФЭ методом изотермической калориметрии. Тепловыделение в калориметрических опытах заканчивалось за  $5,4 \cdot 10^3 - 7,2 \cdot 10^3$  с, что позволило предсказать оптимальное время синтеза ПАК. Типичные кривые тепловыделения представлены на рис. 3. Теплота реакции и константу скорости определяли без измерения глубины превращения, пользуясь описанным в работе [8] способом. Темперация реакции составила 159 кДж/моль. Анализ кривых тепловыделения в координатах реакции второго порядка не выявил стадийности процесса, тогда как линейные анаморфозы кривых тепловыделения исследованных ранее реакций образования ПАК из диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот состояли из двух прямолинейных участков [6]. Значение константы скорости оказалось близко по величине к константе скорости быстрого этапа исследуемой реакции, рассчитанной по данным ИК-спектроскопии и составило  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ .

Были найдены оптимальные условия синтеза ПАК из I и ДАДФЭ в DMAA (температура 303К, концентрация исходных мономеров 30%, продолжительность  $7,2 \cdot 10^3$  с). В этих условиях были получены полимеры на основе I и различных ароматических диаминов, характеристики которых приведены в табл. 2.

Вязкостные характеристики ПАК в ряде случаев позволили получить достаточно прочные эластичные пленки, термическая обработка которых приводила к образованию полиимидов, растворимых в фенольных растворителях и  $H_2SO_4$  и устойчивых на воздухе до температур 663–673 К.

Для сравнительной оценки термической стабильности были сняты термогравиметрические кривые полиимидов на основе ДАДФЭ с I и ДТДК в аргоне (рис. 4). Для полиимида на основе ДТДК 10%-ную потерю в массе наблюдали при 673 К, а для полиимида на основе I при 823 К. Выигрыш в термостойкости у последнего полиимида за счет исключения возможности ретродиенового синтеза на стадии получения мономера составил 150°.

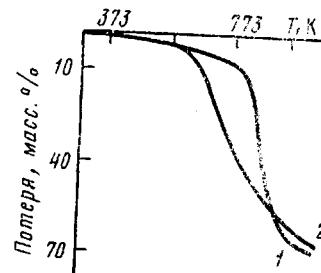
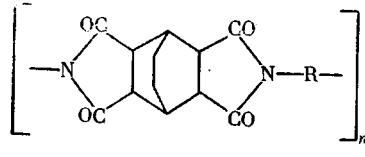


Рис. 4. Кривые ТГА в аргоне полиимидов на основе ДАДФЭ с I (1) и ДТДК (2)

Таблица 2

## Некоторые свойства ПАК и полиимидов общей формулы



R в диамине	ПАК	ПИ	
	$\eta_{\text{пр}} \cdot 10, \text{м}^3/\text{кг}$ (0,5% раствора в ДМФ при 293К)	$\eta_{\text{пр}} \cdot 10, \text{м}^3/\text{кг}$ (0,5% раствора в $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 293К)	T, K 10%-ной потери в массе
	0,67	0,72	673
	0,66	0,70	663
	0,56	0,60	663
	0,55	0,60	663
	0,44	0,47	683
	0,40	0,45	673

И получен по методике работы [5]. После двукратной возгонки в вакууме он имел т. пл. 584К, выход 70%. Использованные в работе диамины очищали возгонкой в вакууме, после очистки их константы соответствовали литературным данным.

Растворители ДМАА и ДМФ сушили гидридом кальция и перегоняли. Их константы соответствовали справочным данным.

Синтез ПАК. К раствору диамина в ДМАА при перемешивании присыпали небольшими порциями в течение 600–900 с эквимольное количество порошкообразного I. Температура реакции 303К, продолжительность  $7,2 \cdot 10^3$  с, концентрация исходных мономеров 30%.

Полимеры высаживали ацетоном, промывали и сушили при комнатной температуре в вакууме. Часть раствора использовали для получения пленок. Полученные ПАК были охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектрами. Выход ПАК во всех случаях близок к количественному. Методика ИК-спектроскопического изучения кинетики образования ПАК описана в работе [2]. Кинетику тепловыделения исследовали в изотермическом микрокалориметре ДАК-4-1.

Циклогидратация ПАК. Процесс проводили в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 373 до 623К в течение  $18 \cdot 10^3$  с. За процессом циклизации следили по ИК-спектрам. Динамический ТГА проводили на дериватографе при постоянной скорости нагревания 0,13 град/с.

## ЛИТЕРАТУРА

- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 63.
- Жубанов Б. А., Мессерле П. Е., Соломин В. А. Реакционная способность диангидридов трициклоценететракарбоновых кислот при взаимодействии с ароматическими полиаминами. – Изв. АН КазССР. Серия химич., 1976, № 3, с. 28.
- Шафранская И. Б. Исследование термической и термоокислительной деструкции и стабилизации полиимидов на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с различными диаминами: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1974, 22 с.
- Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 10.
- Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Шпильман Н. Ю. Некоторые химические превращения фотоацдукта бензола с малеиновым ангидридом. – Изв. АН КазССР. Серия химич., 1979, № 5, с. 68.

6. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Аветисян Н. Т., Мусеев В. Д. Термодинамические и кинетические закономерности синтеза полиамидокислот с алициклическими структурами в основной цепи.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2500.
7. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Адрова Н. А., Калниньш К. К., Дубнова А. М., Светличный В. М. Исследование реакции образования полиамидокислот.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2081.
8. Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Калориметрия как метод наблюдения за кинетикой реакций.— М.: 1971. (Препринт).

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
6.VIII.1980

УДК 541.64:547.426.1

## ОБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОАЦЕТАЛЕЙ ГЛИЦЕРИНА В УСЛОВИЯХ РЕДОКС-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ДИЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

*Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А.*

Винилглицидиловый диэфир этиленгликоля (ВГЭ) — реакционноспособный бифункциональный мономер — широко исследуется в различных реакциях полимеризации и сополимеризации. Полимеры, полученные на его основе, обладают широким спектром ценных свойств и могут быть использованы в качестве эмалей [1], биологически активных веществ [2], вспенивателей [3] и др.

Поэтому изучение простых и технически доступных способов полимеризации ВГЭ является актуальной задачей.

В патенте [4] сообщалось о возможности полимеризации винилглицидиловых эфиров гликолов под воздействием органических и неорганических перекисей, различных окислительно-восстановительных систем. Однако сведения о структуре полученных продуктов, их свойствах и механизме полимеризации полностью отсутствуют.

Нами предпринята попытка осуществить полимеризацию ВГЭ в присутствии мягкой редокс-системы диалкилсульфид ( $R_2S$ ) — перекись водорода. Для этого использованы диалкилсульфиды с различными радикалами:  $R=CH_2-$ , *изо*- $C_3H_7-$ , *н*- $C_4H_9$ , *трет*- $C_4H_9$ .

Исходный ВГЭ очищали вакуумной перегонкой. Использовали фракцию со следующими константами:  $T_{\text{кип}}=394\text{K}/800 \text{ Па}$ ;  $n_D^{20}=1,4480$ ;  $d_4^{20}=1,0333$ . Чистота, по данным ГЖХ, 99,9%.

Полимеризацию проводили в водной среде при 343К. При этом протекала также окислительно-восстановительная реакция, приводящая к соответствующим сульфоксидам и сульфонам. Кристаллические сульфоны выделены и идентифицированы.

ВГЭ в процессе реакции превращается в смесь вязких продуктов с  $M=400-600$ , растворяющихся в большинстве органических растворителей и воде.

В ИК-спектре продукта реакции отсутствуют полосы поглощения винилоксигруппы ( $820, 960, 1204, 1320, 1620, 1640, 3120 \text{ см}^{-1}$ ), а также полосы поглощения при  $765, 915, 1120, 3040 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к эпоксидному кольцу. Полосы поглощения при  $3400, 1650, 935 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным и деформационным колебаниям группы OH. Максимум в области  $1735 \text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям группы C=O.

Спектр ПМР продукта состоит из трех сигналов: 4,55 (OH), 3,58 (мультиплет  $OCN_2$  и  $OCN$ ) и 1,29 м. д. ( $CH_3$ ) с соотношением интенсив-