

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ
НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА
ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И РАЗЛИЧНЫХ ДИАМИНОВ**

Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д.

Один из путей повышения ММ и улучшения растворимости полиамидокислот (ПАК) — перевод карбоксильных групп в солевую форму [1, 2].

Мы исследовали возможность получения полимерных солей из ПАК на основе диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты и различных диаминов; при этом изучено влияние некоторых факторов на приведенную вязкость растворов полиамидокислот.

Исследовали соли из ПАК на основе диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты (ДА) и 4,4'-диаминодифенилкислоты (ДАДФО), 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ), *n*-фенилендиамина (ФДА) с диэтил-, триэтил- и трибутиламиами, пиридином и KOH.

ДА синтезировали по методике работы [3]. ДАДФО, ДАДФМ, ФДА, очищенные сублимацией в вакууме, имели т. пл. 459–461, 373–374, 412–413 К соответственно.

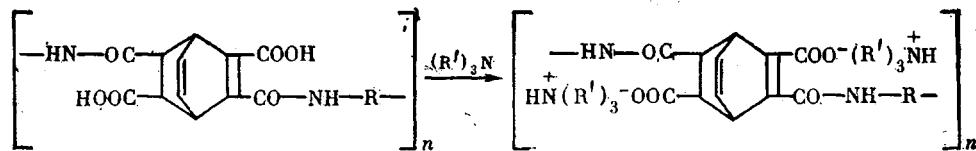
ДМФ, DMAA, DMSO выдерживали в течение 1 сут над гидридом кальция, затем дважды перегоняли в вакууме.

Диэтил- (ДЭА), триэтил- (ТЭА) и трибутиламин (ТБА) после выдерживания в течение 1 сут над Al_2O_3 перегоняли при нормальных условиях.

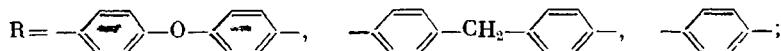
Пиридин и гидрат оксикия калия (KOH) использовали марки ч.д.а.

ПАК получали по методике, описанной в работе [3], соли — при введении оснований в растворы ПАК. Вязкость 0,5%-ных растворов форполимеров определяли в ДМФ на вискоизиметре Уббелоде при 293 К.

Синтезированные ПАК и их соли имеют строение, которое можно представить следующими формулами:



где



$R' = \text{C}_2\text{H}_5-$, C_3H_7- , C_4H_9- и др.

Проведение реакции солеобразования в различных растворителях показало, что более высокое значение η_{sp} , равное 1,82 дL/g, достигается в случае ДМФ; в DMAA и DMSO соль имеет значения приведенной вязкости 1,60 и 1,44 дL/g. Такая зависимость изменения вязкости от природы растворителя может быть обусловлена различными значениями диэлектрической постоянной: $\epsilon_{\text{DMF}}=36,7$, $\epsilon_{\text{DMAA}}=38,5$, $\epsilon_{\text{DMSO}}=46,6$ [4].

При исследовании влияния продолжительности взаимодействия ПАК с аминами обнаружено, что с течением времени приведенная вязкость солей, полученных при 293–298 К, увеличивается постепенно, достигая наибольших значений через $(2,7-3,6) \cdot 10^5$ с (75–100 ч) (рис. 1, а). Этот факт может быть связан с более полной конверсией карбоксильных групп, которая протекает во времени из-за макромолекулярной природы ПАК. Следует отметить также, что эффект увеличения вязкости наблюдается при введении основания в 20–30%-ные растворы ПАК. В случае разбавленных растворов подобное явление проявляется слабо.

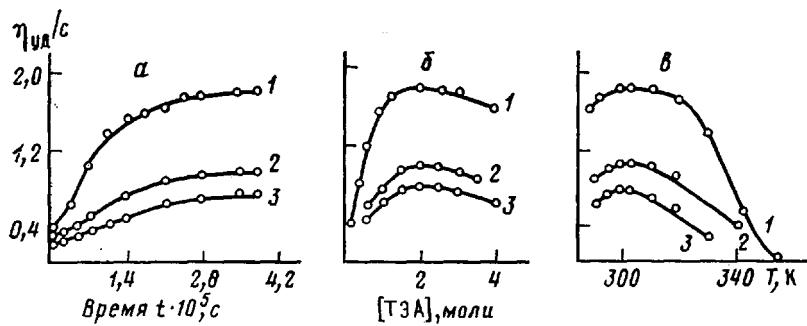


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости триэтиламмонийной соли ПАК от продолжительности t (а), концентрации ТЭА (б) и температуры (в). Концентрация реагентов 30 вес.%. а-в: 1 - ДА+ДАДФО, 2 - ДА+ДАДФМ, 3 - ДА+ФДА; а-в - продолжительность $3,6 \cdot 10^5$ с

Исследование влияния концентрации основания на приведенную вязкость растворов ПАК показало, что эта зависимость определяется природой солеобразующего соединения: максимальное значение η_{sp} на примере триэтиламмонийной соли достигается при введении двух молей органического основания на звено ПАК (рис. 1, б). Увеличение концентрации ТЭА до 3–4 молей приводит к уменьшению значений η_{sp} . Такая зависимость вязкости от концентрации основания обусловлена, по-видимому, тем, что в результате донорно-акцепторного взаимодействия ТЭА с карбоксильными группами ПАК происходит перенос протона от COOH-группы к азоту амина с образованием карбоксилат-аниона COO⁻ [5]. Это сопровождается резким возрастанием вязкости раствора, связанным с расширением полимерных клубков, вызываемым электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных ионов. Понижение значений η_{sp} с повышением концентрации амина в растворе связано, очевидно, с увеличением количе-

Таблица 1
Значения η_{sp} 0,5%-ных растворов солей ПАК на основе диангидрида трициклического тетракарбоновой кислоты и диаминов

ПАК на основе	η_{sp} , дЛ/г (ДМФ)					
	в отсутствие основания	ДЭА	ТЭА	ТБА	пиридин	КОН
ДАДФО	0,42	1,70	1,82	1,12	0,74	0,63
ДАДФМ	0,36	0,86	0,90	0,46	0,52	0,50
ФДА	0,35	0,62	0,75	0,42	0,46	0,40

ства противоионов, которые, притягиваясь к отрицательным зарядам, как бы экранируют их. Это способствует частичному свертыванию, уменьшению размеров макромолекул.

При использовании КОН оптимальное значение вязкости достигается уже при количестве щелочи 1,50–1,75 моля на звено ПАК.

Анализ результатов, полученных при взаимодействии ПАК с различными по природе основаниями, показывает, что в случае органических оснований полимерные соли имеют более высокое значение η_{sp} , чем при применении КОН (табл. 1). Это может быть связано с более полным взаимодействием в первом случае, а также с понижением растворимости калиевых солей: с течением времени происходит расслаивание растворов и выпадение солей в осадок.

На величину η_{sp} солей оказывают влияние и размеры заместителей, связанных с атомом азота в молекуле амина. Из табл. 1 видно, что введение в растворы ПАК триэтил- и диэтиламинов приводит к получению солей ПАК на основе, например, ДА и ДАДФО со значениями $\eta_{sp}=1,82$ и 1,70 дL/g соответственно. В случае трибутиламина соль ПАК аналогичного состава имеет приведенную вязкость 1,12 дL/g, пиридина — 0,74 дL/g.

В ряду диаминов наблюдается уменьшение значений η_{sp} солей при переходе от ДАДФО к ДАДФМ и ФДА: вязкостные характеристики солей находятся в прямой зависимости от аналогичных свойств ПАК.

Исследование влияния температуры на вязкость солей ПАК показало, что с повышением температуры происходит уменьшение значений η_{sp} .

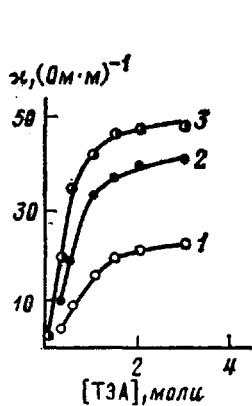


Рис. 2

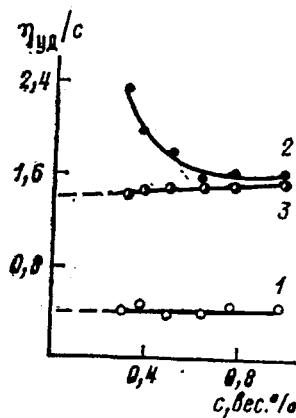


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности κ от концентрации ТЭА для ПАК на основе ДА и ДАДФО. Концентрация ПАК в растворе ДМФ 2 (1), 3 (2) и 5% (3)

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости ПАК на основе ДА и ДАДФО от концентрации ПАК в растворе: 1 — ПАК в ДМФ, 2 — триэтиламмонийная соль ПАК в ДМФ, 3 — триэтиламмонийная соль ПАК в 0,02 н. Na_2SO_4

На рис. 1, в показано изменение приведенной вязкости триэтиламмонийных солей ПАК в ДМФ. При повышении температуры от 303 до 353 K наблюдается резкое уменьшение значений η_{sp} от 1,82 до 0,10 дL/g для ПАК на основе ДА и ДАДФО, что может быть обусловлено, по-видимому, протеканием реакций гидролиза.

Образование солей при взаимодействии аминов, щелочи и других соединений с ПАК подтверждается рядом фактов. Например, введение ТЭА в раствор ПАК вызывает увеличение электропроводности κ , достигающей наибольшего значения при концентрации амина, эквивалентной количеству карбоксильных групп (рис. 2). Солеобразование сопровождается усилением полизлектролитного характера зависимости приведенной вязкости от разбавления (рис. 3). Значение характеристической вязкости можно определить в присутствии низкомолекулярных соединений.

О составе соли можно судить по данным элементного анализа. При взаимодействии ПАК с третичными аминами, как и следовало ожидать, увеличивается содержание углерода, водорода, азота (табл. 2).

Полученные нами данные свидетельствуют о возможности повышения значений η_{sp} полимерных солей из ПАК алициклического строения с помощью органических и неорганических оснований. Растворы солей ПАК характеризуются повышенной гидролитической устойчивостью. Так, при хранении в течение года растворов солей, полученных при взаимодействии

ПАК с органическими основаниями, значение η_{sp} не меняется, в то время как вязкость растворов ПАК падает до значений 0,01 дL/g.

Соли ПАК обладают хорошими пленкообразующими свойствами: прочность на разрыв таких пленок достигает 70 МПа.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность получения полимерных солей на основе диангидрида трициклоценетракарбоновой кислоты и различных диаминов с соединениями основного характера. Соли обладают высокими значениями η_{sp} , пленкообразующими свойствами, повышенной гидролитической устойчивостью. Пред-

Таблица 2

Элементный состав ПАК на основе диангидрида трициклоценетракарбоновой кислоты и ДАДФО и триэтиламмонийных солей

Полимер	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	N	C	H	N
ПАК	65,38	4,72	6,10	65,85	4,64	5,90
ПАК + 1 моль ТЭА	66,52	6,72	7,41	66,80	6,43	7,30
ПАК + 2 моля ТЭА	67,12	7,85	8,51	67,48	7,68	8,28

ставленные результаты свидетельствуют о своеобразии получения солей ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reynolds R. J., Seddon J. D. J. Appl. Polymer Sci., 1968, № 23, p. 45.
2. Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Бакумова В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 315.
3. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 69.
4. Фиалков Ю. Я., Жигомирский А. Н., Тарасенко Ю. В. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 33.
5. Nordermeer J. W. M., Janeshitz-Kriegl H. J. Polymer, 1973, № 5, p. 178.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
4.XI.1982

УДК 541.64:532.77:546.32

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А.

Наряду с негативными моментами, связанными прежде всего с ухудшением эксплуатационных показателей полимерных композиционных материалов, деструкция может сопровождаться и позитивными изменениями отдельных (в частности, технологических) свойств полимеров и композиций на их основе [1–3]. Так, метод деструкции может оказаться весьма