

по флюктуограмме, имеют меньшее значение. Температура T_{\max} (максимума напряжения электрических флюктуаций) соответствует температуре механического стеклования при рассматриваемой частоте, причем этот максимум закономерно сдвигается в область более высоких температур при увеличении частоты измерений. Средняя температура проявления процесса α -релаксации, по данным электрофлюктуационного метода, наиболее близка к T_c (температуре стеклования, оцениваемой по данным дилатометрических измерений) и к справочным [6] данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983, с. 124.
2. Ивановский В. А. В кн.: Процессы релаксации в твердых телах. Воронеж, 1980, с. 162.
3. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2136.
4. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А., Быков А. А. В кн.: Математические методы для исследования полимеров и биополимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1985, с. 97.
5. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
6. Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 287 с.

Тамбовское высшее военное
авиационное инженерное училище
им. Ф. Э. Дзержинского

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
25.XI.1985

УДК 541.64:542(954+61)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДОВ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д.,
Кыдырбеков С. Л., Кожабекова Т. К., Воробьев В. Д.,
Танунина П. М.

Известно, что полиамиидокислоты, определяющие физико-механические и термоэксплуатационные свойства полииimidов, представляют собой сравнительно нестабильные системы: с течением времени их ММ значительно понижается. Одним из способов стабилизации растворов ПАК является перевод их в соли [1, 2]. Превращение солей в полииimidы обычно осуществляют термической имидизацией [2]. Но существенным недостатком этого способа является уменьшение (хотя и обратимое) молекулярной массы, что отрицательно сказывается на механических свойствах материала на промежуточных стадиях [3].

Нами исследованы возможности получения полииimidов из солей ПАК в более мягких условиях — при температуре 298 и 373 К.

Триэтил-(ТЭА) и трибутиламин (ТБА) после выдерживания в течение 1 сут над окисью алюминия перегоняли при нормальных условиях, использовали пиридин квалификации ч.д.а ПАК на основе диангидрида трициклогексентракарбоновой кислоты (фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилосида и их соли получали по методикам [2, 3].

Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов форполимеров и полииimidов определяли в ДМФА в вискозиметре Уббелоде при 298 К.

Степень имидизации i находили методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы 1380 см⁻¹; внутренним стандартом служила полоса 1020 см⁻¹ [4].

В последние годы все большее внимание исследователями уделяется изучению процесса химической имидизации, протекающей в присутствии различных дегидратирующих агентов; в качестве катализаторов при этом используют третичные амины [5, 6].

Третичные амины оказывают заметное катализическое влияние и на процесс превращения в полиимида солей ПАК в амидных растворителях, в частности DMAA, и в отсутствие дегидратирующих агентов.

Изменение η_{sp} 0,5%-ных растворов солей ПАК и степени имидизации при 298 К

Продолжительность, ч	η_{sp} (дл/г) в присутствии				Степень имидизации i , %			
	без основания	ТЭА	ТВА	пиридин	без основания	ТЭА	ТВА	пиридин
10	0,42	0,52	0,31	0,28	7	21	15	15
50	0,40	0,76	0,55	0,38	10	32	28	24
150	0,32	0,88	0,60	0,52	12	44	38	42
200	0,26	1,30	0,88	0,61	20	55	49	54
300	0,20	1,43	1,01	0,92	24	68	61	68
400	0,18	1,52	1,05	0,94	26	80	70	77

В таблице представлены значения приведенной вязкости 0,5%-ных растворов солей ПАК и степени имидизации, измеренных через различные интервалы времени при 298 К.

Как видно из таблицы, полиимида с достаточно высокими вязкостными характеристиками образуются при комнатной температуре, что указывает на катализический характер процесса. При изучении зависимости степени имидизации полимера от продолжительности реакции в реакционном растворе через 10 ч появляются имидные фрагменты. Их концентрация, определенная по ИК-спектрам, заметно увеличивается со временем и через 350–400 ч достигает 75–80%. Причем более высокие значения i характерны для полимера, полученного из соли ПАК с ТЭА, что свидетельствует о большей катализитической активности этого амина [5].

Одновременно η_{sp} увеличивается до 0,94–1,52 дл/г. Более высокие значения приведенной вязкости достигаются при использовании ТЭА. Как видно из таблицы, замена этильной группы на бутильную приводит к получению полимера с меньшим значением $\eta_{sp}=1,05$ дл/г. Из этого следует, что на активность амина влияют, по-видимому, стерические эффекты, создаваемые заместителями при атоме азота. Еще более низкие значения вязкости характерны для полимера, полученного в присутствии пиридина, что приводит к необходимости выбирать соединения с более высокой основностью.

Перевод ПАК в соли открывает широкие возможности в практическом плане, так как позволяет в мягких условиях получать полимеры с довольно высокой степенью имидизации [7]. Более полное превращение такого полимера в полиимид достигается кратковременной термообработкой пленок или порошков, полученных из реакционных растворов, при 523–553 К.

Процесс превращения солей ПАК в полиимида значительно ускоряется при повышении температуры реакционного раствора до 373 К. При этом катализическое влияние третичных аминов проявляется более существенным образом. На рисунке показано изменение η_{sp} (кривая 1) полимера с течением времени при 373 К. Как видно, зависимость вязкости от продолжительности нагревания триэтиламмонийной соли ПАК имеет экстремальный характер: вначале наблюдается нарастание η_{sp} реакционного раствора и оптимальное значение вязкости, равное 1,40 дл/г, достигается через 1,5 ч. Степень имидизации i в этот момент составляет $\approx 70\%$ (кривая 2). Дальнейшее нагревание раствора в течение 2–3 ч заметно не изменяет η_{sp} , но затем через 4–5 ч происходит некоторое

понижение вязкости. По истечении 7 ч нагревания реакционного раствора полимер выпадает в осадок, что сопровождается уменьшением $\eta_{\text{пп}}$ до значений 1,02–1,12 дл/г. Степень имидизации в исследуемом интервале времени возрастает, и через 4 ч образуется полиимид со степенью имидизации $\approx 80\%$, а через 6–7 ч – 90%.

Аналогичные результаты получены при имидизации и других солей ПАК. При этом можно отметить, что более высокие значения вязкости, как и в случае имидизации при комнатной температуре, характерны для полиимидов, полученных с ТЭА. В случае ТБА и пиридина $\eta_{\text{пп}}$ составляет 0,82–1,02 дл/г, и процесс завершается за 12–15 ч.

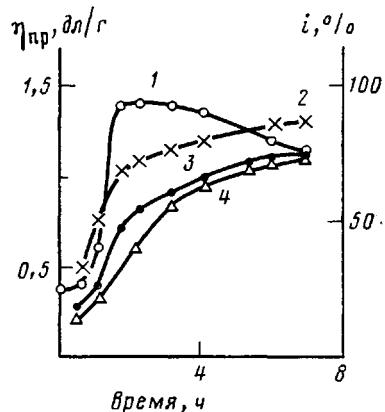
Подобное увеличение значений $\eta_{\text{пп}}$ в присутствии третичных аминов обычно связывают с изменением гидродинамических параметров полиамидокислоты [8]. В данном случае следует учитывать и каталитический характер процесса, поскольку в аналогичных условиях возможно получение полиимида в одну стадию в присутствии каталитических количеств ТЭА – 5 вес.%. При этом, как видно из рисунка (кривая 3), $\eta_{\text{пп}}$ монотонно увеличивается, достигая постоянных значений через 5,5–6,0 ч. Степень имидизации также повышается и через 7 ч составляет 75–80% (кривая 4). Авторы работы [5] полагают, что одной из возможных причин ускорения процесса образования полиимидов в амидных растворителях в присутствии третичных аминов является повышение нуклеофильности и, следовательно, реакционной способности амидной группы под действием основания.

Как видно из приведенных данных, полиимиды, полученные при имидизации солей ПАК алициклического строения, характеризуются большими значениями $\eta_{\text{пп}}$ и степени имидизации. Это обусловливает и более высокие прочностные характеристики, достигающие 120–130 МПа, в то время как полиимиды, полученные одностадийным способом, имеют прочность на разрыв 80–90 МПа.

В работах, посвященных исследованию имидизации полиамидокислот в растворе, указывается, что полиимиды на основе диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот при нагревании в амидных растворителях заметно деструктируют [9]. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что полиимиды алициклического строения в изученных условиях менее подвержены деструктивному влиянию амидных растворителей, так как при этом удается получить полимеры с достаточно высокими вязкостными и прочностными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 5, с. 337.
- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979. 252 с.
- Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д. В кн.: Синтез и исследование мономеров и полимеров. Алма-Ата: Наука, 1983, т. 58, с. 43.
- Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирина Т. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 506.



Изменение $\eta_{\text{пп}}$ (1, 3) и i (2, 4) триэтиламмонийной соли ПАК (1, 2) и полиимида (3, 4) в ДМАА при 373 К

6. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В., Нагиев З. М., Рейнис Г., Рафлер Г., Урман Я. Г. В кн.: Тез. докл. VIII Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 91.
7. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д., Шпильман Н. Ю., Кыдырбеков С. Л. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1984, № 5, с. 51.
8. Nordermeer J. W. M., Janeshitz-Kriegl H. J. Polymer, 1973, № 5, p. 178.
9. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
26.XI.1985

УДК 541(127+64):539.2

О ВЛИЯНИИ НЕОДНОВРЕМЕННОСТИ НАЧАЛА РЕАКЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ МИКРООБЛАСТЯХ ОБРАЗЦА ПОЛИМЕРА НА КИНЕТИКУ И КОМПОЗИЦИОННУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Черкезян В. О., Литманович А. Д.

Для реакций полимера в массе, протекающих со значительным ускорением, существенно оценить влияние неодновременности начала реакции в различных микрообластях («микрореакторах») на кинетику реакции и композиционную неоднородность продукта. В настоящей работе возможность такой оценки демонстрируется на примере реакции полимера в массе. Рассматривается реакция термического превращения поли-*трет*-бутилакрилата при 453 К – при реакции выделяется изобутилен, а в цепи реагирующего полимера образуются звенья акриловой кислоты. Реакция идет с ускорением; при этом первые группы COOH возникают в микрореакторах в результате относительно медленной термической стадии, а затем развивается автокаталитический процесс ускорения реакции образующимися карбоксильными группами. Теоретическое описание кинетики процесса дано в работе [1] с позиций внутри- и межмолекулярных эффектов «соседа»: реакционная способность функциональной группы зависит от природы групп, составляющих ее микроокружение. Две из них – ближайшие соседи той же цепи (внутренние соседи), остальные – внешние; в рассматриваемой реакции это звенья других цепей. Мгновенная реакционная способность функциональной группы меняется с конверсией, так как меняется ее микроокружение. Мгновенную реакционную способность звеньев характеризуют величины k_{aa} , k_{ab} и k_{bb} , зависящие от времени реакции. Для описания кинетики использовали уравнение Маккарри для случая, когда выполняется соотношение $2k_{ab} = k_{aa} + k_{ab}$

$$dP/dt = -k_{bb}P + \left\{ [k_{bb} - k_{aa}] + [k_{aa} - 2k_{ab} + k_{bb}] \times \right. \\ \times \left[1 - \exp \left(- \int_0^t k_{aa}(\tau) d\tau \right) \right] \right\} P_2 \quad (1)$$

$$P_2 = P \exp \left(- \int_0^t k_{aa}(\tau) d\tau \right)$$

Здесь P – доля эфирных групп в полимере в момент времени t . Кроме того, с учетом полученных в работе [1] соотношений для k_{aa} , k_{ab} и k_{bb}