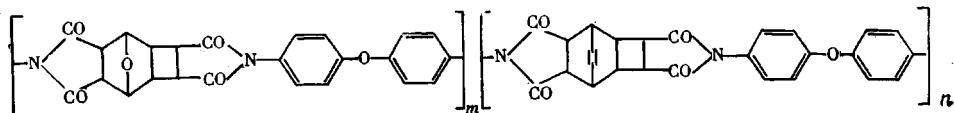


СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д.,
Кыдырбеков С. Л.

Известным методом регулирования строения и свойств полиимидов является совместная поликонденсация. Сополимеры полиимидов (сополиимиды) могут быть получены конденсацией нескольких диаминов с одним диангидридом или нескольких диангидридов с одним диамином [1].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию сополиимидов на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот и диаминодифенилоксида.



Исследовали сополиимиды на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) и диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот – фотоаддуктов малеинового ангидрида с бензолом (ДА-1) или фураном (ДА-2). ДА-1 синтезировали по методике [2], ДА-2 – по методике [3]. ДАДФЭ, очищенный сублимацией в вакууме, имел т. пл. 459–461 К. Растворители – ДМФА, ДМАА, МП, ДМСО – выдерживали в течение 1 сут над гидридом кальция, затем дважды перегоняли в вакууме. Сополиамидокислоты (СПАК) и сополиимиды получали по реакции двухстадийной поликонденсации.

При синтезе сополиимидов по двухстадийному способу исследовали влияние на молекулярную массу сополиамидокислот таких факторов, как порядок загрузки сомономеров, природы растворителя, концентрации исходных реагентов, продолжительности реакции, температуры. Установлено, что значению максимальной η_{sp} , равной 0,62 дL/g, соответствует СПАК, полученная при введении в раствор ДАДФЭ эквимольного количества ДА-2, затем ДА-1. При всех остальных способах загрузки, т. е. при одновременном введении диангидридов или вначале ДА-1, затем ДА-2, значения η_{sp} изменялись от 0,40 до 0,50 дL/g. Во всех случаях выход СПАК количественный.

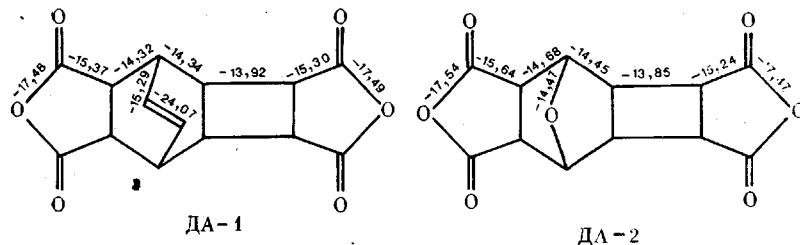
Наибольшие значения η_{sp} достигаются при проведении синтеза в ДМАА и ДМСО. Очевидно, что в данном случае следует учитывать влияние не только высокой полярности этих растворителей, следствием чего и является их лучшая растворяющая способность исходных диангидридов, но и их диэлектрическую проницаемость и сольватирующую способность [4].

Зависимость молекулярной массы СПАК от концентрации исходных реагентов имеет экстремальный характер, причем максимальному значению η_{sp} (0,62 дL/g) отвечает концентрация 30 вес.%. Уменьшение приведенной вязкости при дальнейшем увеличении концентрации реагирующих компонентов обусловлено затруднением диффузии в высоковязких средах, участвующих в реакции роста макроцепи функциональных групп [1]. Влияние продолжительности реакции на приведенную вязкость СПАК показывает, что оптимальное значение η_{sp} достигается через 5400–7200 с после загрузки второго сомономера. Анализ зависимости влияния температуры на молекулярную массу СПАК позволяет сделать вывод, что нарастание вязкости сополимера происходит до температуры 298 К. Дальнейшее повышение температуры понижает молекулярную мас-

су полимера. Причиной этого может быть смещение равновесия в сторону образования низкомолекулярных продуктов, а также увеличения вероятности протекания побочных процессов [2]. Следует принимать во внимание и протекание реакции имидизации; выделяющаяся при этом вода способна гидролизовать как концевые ангидридные, так и амидокислотные группировки, следствием чего является уменьшение молекулярной массы [1].

Для оценки сравнительной реакционной способности сомономеров определяли состав сополиамидокислот при неглубоких степенях превращения по методике [5]. С этой целью сополиамидокислоты выделяли из раствора через 900 с от начала синтеза по достижении η_{ud} 1%-ного раствора 0,12 дL/g в ДМФА. По данным элементного анализа для каждого состава исходной смеси сомономеров, исходя из дифференциального уравнения состава сopolимеров определяли константу сополиконденсации r (табл. 1).

Как видно, на ранних стадиях превращения сополимер обогащен ДА-2, т. е. он имеет более высокую реакционную способность по сравнению с ДА-1. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее данными по оценке реакционной способности исследуемых диангидридов в реакции ацилирования [2, 3] и данными квантовохимического анализа энергий связи в сомономерах.



Из приведенных формул видно, что замещение эндо-этиленового мостика в ДА-1 на кислородный в ДА-2 приводит к уменьшению энергий связи в ангидридном кольце, связанный с циклобутановым фрагментом. Очевидно, что раскрытие указанного ангидридного цикла в реакции аци-

Таблица 1
Константы сополиконденсации ДА-1 (M_1) и ДА-2 (M_2) с ДАДФЭ

Содержание диангидридов в исходной смеси, вес. %		Содержание звеньев сомономеров в сополимере, вес. %		$\alpha_1 = \frac{M_1}{M_2}$	$\alpha_2 = \frac{m_1}{m_2}$	$r = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$
M_1	M_2	m_1	m_2			
80	20	77,73	22,27	4,00	3,49	0,87
60	40	56,81	43,19	1,50	1,31	0,87
40	60	35,60	64,40	0,66	0,55	0,83
20	80	15,98	84,02	0,25	0,19	0,76

$$r_{cp} = 0,83$$

лирования происходит быстрее у ДА-2. Необходимо отметить, что увеличивается разность в энергиях связи ангидридных циклов ДА-2, по сравнению с ДА-1.

Превращение СПАК в полиимиды осуществляли методом термической поликонденсации в вакууме. Некоторые свойства полученных сополиимидов представлены в табл. 2, из которой видно, что значения характеристической вязкости, прочности и эластичности полиимидных пленок у гомополимеров существенно отличаются. Полученные сополиимиды имеют значения $[\eta]$ от 0,85 до 1,10 дL/g. Если значение $[\eta]$ у гомополиимida ПИ-6 выше, чем у гомополиимida ПИ-1, то по физико-механическим ха-

рактеристикам, особенно по эластичности, наблюдается обратная зависимость. Значение относительного удлинения при разрыве с увеличением доли ДА-2 понижается в несколько раз.

Анализ данных ТГА показал (табл. 2), что температуры начала разложения сополимидов лежат в области 643–678 К. Причем с увеличением доли ДА-2 в сополимере температура начала разложения возрастает. Следует отметить, что такое монотонное изменение свойств характерно для изоморфных систем. Сравнение структурных формул ДА-1 и ДА-2, гомополиимидов на их основе, квантово-химического анализа энергий

Таблица 2

Некоторые свойства сополиимидов

[ДА-1] : [ДА-2], вес. %	$[\eta]$ (H_2SO_4), дл/г	Температура начала разложения, К	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	ε , %
100 : 0	0,80	643	100	12–15
80 : 20	0,85	643	80	10–12
60 : 40	0,90	660	80	7–10
40 : 60	1,04	670	75	5–7
20 : 80	1,10	678	80	3–5
0 : 100	1,22	693	70	3–5

связей в них позволяет сделать вывод об одинаковом расположении в пространстве молекул ДА-1 и ДА-2 [6], об аналогичной геометрии повторяющегося звена полимера и сополимера и, следовательно, о невозможности появления скачка в свойствах смешанного полииамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полииимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
2. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979. 252 с.
3. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Садыков Б. Б. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1984, № 3, с. 37.
4. Бублик Л. С., Мусеев В. Д., Чернова А. Г. Пласт. массы, 1974, № 3, с. 10.
5. Жубанов Б. А., Рухина Л. Б., Мессерле П. Е. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 544.
6. Яновская Л. А. Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978. 350 с.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
6.III.1985

УДК 541.64:539.3

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УЗЛОВ И МЕХАНИЧЕСКОЕ
НАПРЯЖЕНИЕ В ДЕФОРМИРОВАННОМ СЕТЧАТОМ
ЭЛАСТОМЕРЕ

Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И.

Релаксация напряжений в растянутом (деформированном) сетчатом полимере обусловлена целым рядом процессов, во-первых, изменение конформации цепей приводит к падению напряжения (однако не до нуля). Характерные времена такого процесса могут быть оценены методами, развивамыми в работах де Жена [1]. Второй тип процессов