

УДК 541.64:547.58

© 1989 Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, Г. И. Бойко,
В. Д. Кравцова, Р. Ф. Мухамедова, Т. К. Кожабекова

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Показана возможность получения ПИ алициклического строения по реакции одностадийной поликонденсации в амидных растворителях при повышенных температурах в присутствии бензойной кислоты. Изучены кинетика реакций ацилирования и имидизации, а также свойства синтезированных полимеров.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает поиск более технологичных способов синтеза полигетероариленов на основе доступных мономеров и растворителей. В этой связи перспективны ПИ на основе диангидридов трициклодеценовых кислот. Разработанный в последние годы метод высокотемпературной одностадийной поликонденсации позволил получить высокомолекулярные ПИ в фенольных растворителях [1] и нитробензоле [2] в присутствии каталитических добавок карбоновых кислот. Следует отметить, что при синтезе ПИ в одну стадию в амидных растворителях до настоящего времени не удавалось получать достаточно высокомолекулярные полимеры.

В связи с этим представляло интерес изучение влияния карбоновых кислот на процесс одностадийного синтеза ПИ алициклического строения в ДМФА, DMAA и N-метил-2-пирролидоне (МП).

Нами исследованы некоторые особенности получения ПИ на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты (фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилового эфира в амидных растворителях в присутствии каталитических количеств бензойной кислоты.

Диангидрид трициклодецентетракарбоновой кислоты (ДА) синтезировали по методике, описанной в работе [3], 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), очищенный сублимацией в вакууме, имел т. пл. 459–461 К. Растворители выдерживали в течение суток над гидридом кальция, затем дважды перегоняли в вакууме. ПИ получали взаимодействием эквимольных количеств ДА и ДАДФЭ в амидном растворителе при 393 К в атмосфере аргона в течение 7–8 ч при концентрации исходных мономеров 40 вес.% в присутствии 5 вес.% бензойной кислоты. Вязкость 0,5%-ных растворов полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 293 К. Концентрацию аминогрупп определяли согласно методике [4], процесс циклообразования контролировали согласно методике, изложенной в работе [5]. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1500 Д (BHP), исследования физико-механических и диэлектрических характеристик – на образцах пленок толщиной $(35\text{--}40)\cdot10^{-5}$ м. Образцы получали методом полива 25%-ных растворов полимеров в DMAA на обезжиренную стеклянную пластину с последующим высушиванием в вакууме в интервале температур 370–450 К в течение 0,3 ч и испытывали при 298 К.

На процесс образования ПИ в условиях каталитической высокотемпературной поликонденсации наиболее значительное влияние оказывают концентрация катализатора и мономеров, температура и продолжительность процесса, природа растворителя [1, 2]. Поэтому нами исследована зависимость приведенной вязкости образующегося в ходе реакции полимера от перечисленных факторов. В качестве параметра оптимизации процесса была принята приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА.

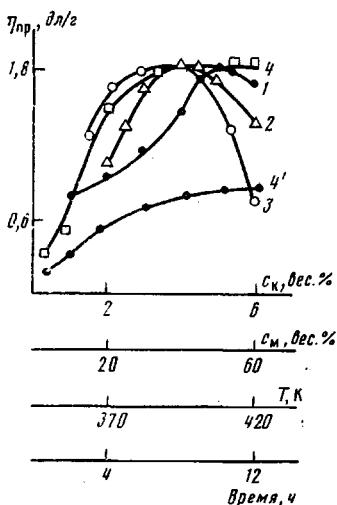


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора ПИ на основе ДА и ДАДФЭ от концентрации бензойной кислоты (1), мономеров (2), температуры (3) и продолжительности (4) при проведении синтеза в ДМАА ($4'$ – в отсутствие катализатора)

Рис. 2. ИК-спектры ПИ на основе ДА и ДАДФЭ, полученного в ДМАА в присутствии бензойной кислоты через 6 (1) и 8 ч (2)

На рис. 1 приведены кривые изменения $\eta_{\text{пп}}$ полимера на основе ДА и ДАДФЭ от концентрации бензойной кислоты, мономеров, температуры и продолжительности процесса. Увеличение концентрации катализатора в реакционной смеси до определенного предела приводит к повышению ММ полимера. Оптимальная концентрация бензойной кислоты равна 5 вес.%, вязкость полимера при этом достигает значений 1,82 дL/g. Дальнейшее увеличение количества кислоты вызывает уменьшение значений $\eta_{\text{пп}}$. Наблюдаемая зависимость ММ синтезируемого полимера от концентрации бензойной кислоты может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, помимо молекулярного соединения амина с кислотой, которое реагирует с диагидридом примерно с такой же скоростью, как и свободное основание [6], по мере увеличения концентрации бензойной кислоты в растворителе в заметной мере начинает образовываться неактивная ионная соль типа $[\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_3^+]-\text{OOCR}$ [7], что приводит к нарушению эквимольного соотношения функциональных групп мономеров. Это может быть подтверждено тем фактом, что использование сильных карбоновых кислот (например, трихлоруксусной в тех же концентрациях, что и бензойная), которые образуют с ароматическими аминами соль ионного типа, не приводит к получению высокомолекулярных продуктов [8]. Во-вторых, при достижении определенной концентрации катализатора в растворе вследствие ухудшения растворяющей способности растворителя происходит постепенное выпадение полимера из раствора в процессе синтеза, что также приводит к снижению ММ.

Оптимальная концентрация мономеров в растворе 40 вес. % (рис. 1). Повышение концентрации до 50 вес. % приводит к некоторому снижению ММ полииамида, что может быть обусловлено значительным нарастанием вязкости раствора, трудностью его перемешивания.

Интересно влияние температуры на процесс одностадийного синтеза алициклических ПИ в ДМАА. Как видно из рис. 1, при повышении температуры от 363 до 393 К наблюдается значительное повышение вязкости полимера от 1,3 до 1,82 дL/g. В этом температурном интервале синтез проходит в гомогенных условиях. При повышении температуры до 403–413 К полимер выпадает в осадок. Вязкость полимера, измеренная в *m*-крезоле, составляет 0,8 дL/g.

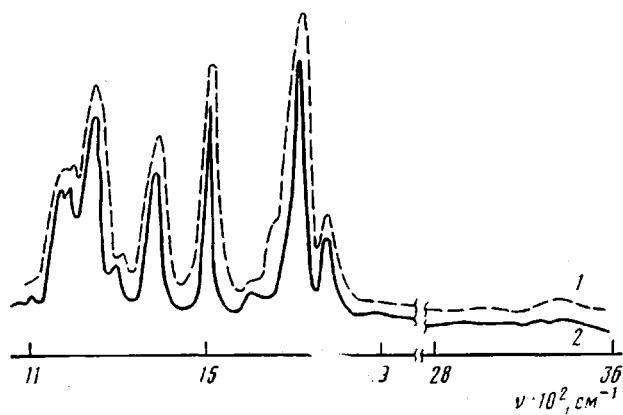


Рис. 2

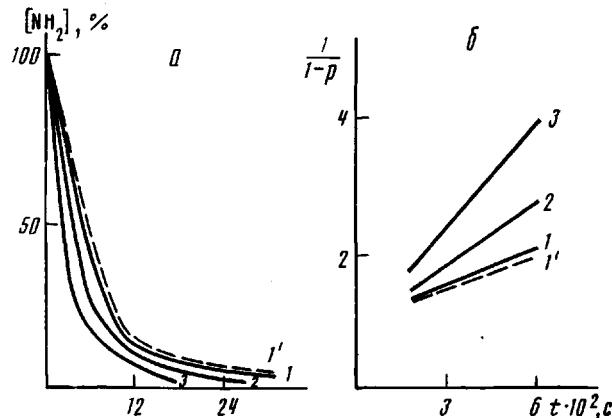


Рис. 3. Кинетические кривые реакции ДАДФЭ с ДА (а) и линейные анафорозы начальных участков кривых в координатах уравнения второго порядка (б) при 353 (1), 373 (2) и 393 К (3) (в присутствии бензойной кислоты) и при 353 К (1') (в отсутствие кислоты)

Оптимальной продолжительностью синтеза при 393 К является 7–8 ч. Дальнейшее выдерживание полимера в реакционном растворе (до 11–12 ч) не приводило к изменению его ММ.

ИК-спектры осажденных в процессе синтеза образцов полимера характеризовались наличием полос поглощения, характерных как для амидокислотных, так и для имидных фрагментов (1670, 1380, 1720, 1780 cm^{-1}). ИК-спектр конечного полимера соответствовал структуре ПИ. Полосы поглощения амидокислотных групп (1670 cm^{-1}) практически отсутствовали (рис. 2).

В качестве среды помимо DMAA нами были исследованы такие растворители, как сульфолан, циклогексанол, 2-пирролидон, МП, ДМФА. При проведении синтеза в присутствии бензойной кислоты во всех перечисленных растворителях наблюдался катализитический эффект (табл. 1).

Более заметно катализитический эффект проявляется при проведении реакции в сульфолане, так как характеристическая вязкость в этом случае возрастает почти в 5 раз. Однако растворяющая способность сульфолана невелика, и полимер выпадает в осадок в виде порошка, что препятствует дальнейшему нарастанию ММ. Аналогичная картина наблюдается при проведении синтеза в циклогексане. В амидных растворителях реакционная смесь на протяжении всего процесса остается гомогенной, что способствует дополнительному протеканию реакции.

Ранее [5, 9], а также проведенными в данной работе исследованиями было показано, что при проведении синтеза в DMAA при повышенных температурах параллельно протекают два процесса – ацилирование и имидизация. С целью получения количественных характеристик влияния добавок бензойной кислоты на каждую из реакций нами были проведены кинетические исследования в интервале температур 358–393 К в отсутствии катализатора.

Таблица 1
Зависимости характеристической вязкости ПИ на основе ДА и ДАДФЭ от природы растворителя
(Температура процесса 393 К, продолжительность 7 ч, концентрация мономеров 40, бензойной кислоты 5 вес.%)

Растворитель	[η] в ДМФА		Растворитель	[η] в ДМФА	
	без катализатора	в присутствии бензойной кислоты		без катализатора	в присутствии бензойной кислоты
Сульфолан	0,10	0,48	МП	0,38	1,11
Циклогексанол	0,20	0,60	ДМФА	0,64	0,90
2-Пирролидон	0,75	1,02	DMAA	0,68	1,67

Таблица 2

Кинетические параметры реакции взаимодействия ДА и
ДАДФЭ в отсутствие и в присутствии бензойной кислоты

T, K	$k \cdot 10^3$, л/моль·с	
	без катализатора	в присутствии 5 вес.% бензойной кислоты
353	2,24	2,44
373	2,55	3,33
393	5,16	5,83

Примечание. $E_a = 33 \pm 4,2$ (без катализатора) и $31,2 \pm 4,2$ кДж/
моль (в присутствии бензойной кислоты).

Таблица 3

Кинетические параметры реакции имидизации в
отсутствие и в присутствии бензойной кислоты

T, K	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	
	без катализатора	в присутствии 5 вес.% бензойной кислоты
358	—	21,6
373	2,50	33,3
388	3,31	50,0
403	3,88	110,1

Примечание. $E_a = 42,1 \pm 4,2$ (без катализатора) и $22,6 \pm 4,2$ кДж/
моль (в присутствии бензойной кислоты).

вие и в присутствии 5 вес.% бензойной кислоты. Процесс ацилирования контролировали по изменению концентрации аминогрупп, о ходе реакции циклообразования судили по изменению интенсивности полосы поглощения 1380 см^{-1} . Анаморфозы кинетических кривых реакции ацилирования приведены на рис. 3. Из анализа кривых следует, что реакция ацилирования подчиняется закономерностям второго порядка как в отсутствие, так и в присутствии кислоты. Константы скорости реакции и значения энергии активации приведены в табл. 2, из которой видно, что бензойная кислота оказывает незначительное влияние на процесс ацилирования.

Результаты кинетических исследований реакции имидизации на начальной стадии процесса приведены в табл. 3. Расчет констант скорости осуществляли по уравнению первого порядка. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что введение бензойной кислоты в реакционную систему ускоряет процесс циклодегидратации. Константа скорости увеличивается в среднем на порядок, энергия активации снижается.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при взаимодействии диангидридов алициклического строения и ароматических диаминов в диполярных аprotонных растворителях в одну стадию в присутствии карбоновых кислот можно получить ПИ с достаточно высокой ММ. Влияние катализатора в большей степени сказывается на стадии имидизации. Увеличение ММ полимера обусловлено, вероятно, тем, что сùммарный процесс становится неравновесным в результате перевода амидокислоты (D) сразу же после ее образования в продукт реакции — имид (C)



Это является, по-видимому, отличительной особенностью ПИ алициклического строения, так как из работ, посвященных исследованию ПИ ароматического строения, известно, что в аналогичных условиях при взаимо-

действии диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов полимеры с достаточно высокими ММ не образуются из-за наличия равновесия и обратимости реакции [9].

ПИ, синтезированные в присутствии бензойной кислоты, обладают хорошими пленкообразующими свойствами: из реакционных растворов были получены хорошие эластичные пленки, прочность на разрыв которых достигала 130 МПа, удлинение 30 %. Температура начала разложения полимера на воздухе 648 К. Исследование электрических свойств ПИ, полученного в оптимальных условиях, позволяет рекомендовать его в качестве электроизоляционного материала с высоким уровнем диэлектрических показателей: тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,001, удельное объемное сопротивление $3,8 \cdot 10^{16}$ Ом·см, диэлектрическая проницаемость 2,1, электрическая прочность 180 кВ/мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 46.
2. Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1755.
3. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 252 с.
4. Моторина М. А., Метелкина Е. И., Шмагина Н. Н. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 19.
5. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 211 с.
6. Литвиненко Л. М., Семенюк Г. В., Олейник Н. М. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 5. С. 1107.
7. Barrow E. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 5. P. 5802.
8. Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш., Кудайкулова С. К., Мухамедова Р. Ф., Умерзакова М. Б., Соломин В. А. // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2. Баку, 1981. С. 232.
9. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1987.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
15.07.88

B. A. Zhubanov, O. A. Almabekov, G. I. Boiko, V. D. Kravtsova,
R. F. Mukhamedova, T. K. Kozhabekova

SOME REGULARITIES OF FORMATION OF ALICYCLIC POLYIMIDES IN THE PRESENCE OF BENZOIC ACID

Summary

The possibility of synthesis of alicyclic polyimides following the reaction of one-stage polycondensation in amide solvents at elevated temperatures in the presence of benzoic acid is shown. Kinetics of acylation and imidization reactions and properties of synthesized polymers have been studied.