

клетки залечивает первичные разрывы цепи. В то же время макрорадикалы, образовавшиеся в результате отрыва атомов фтора, могут, благодаря большей величине свободного объема, рекомбинировать, образуя разветвленные и сшитые макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 338.
2. Большакова Н. И., Тихомиров В. С., Серевков В. И., Абрамова И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 572.
3. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 22.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 392.
5. Федоров Б. А., Файгин Л. Н., Домбо А. Т. // Кристаллография. 1965. № 10. С. 788.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29.05.90

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, В. Д. Кравцова,
Т. К. Кожабекова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА

Одностадийной поликонденсацией в амидных растворителях в присутствии катализитических количеств николиновой кислоты синтезирован полимиид на основе диангидрида трициклоценитетракарбоновой кислоты и гексаметилендиамина. Найдены оптимальные условия синтеза, изучены свойства полимида с алифатическими фрагментами в основной цепи. Показано, что синтезированный полимиид размягчается при низких температурах, имеет хорошие физико-механические и диэлектрические показатели.

Полимииды на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов сочетают жесткие гетероциклические фрагменты и гибкие метиленовые цепочки, что может обеспечить возникновение структур различной степени упорядоченности [1]. Они интересны и с практической точки зрения, так как имеют высокие диэлектрические и антифрикционные свойства [2] и могут быть переработаны методом литья под давлением.

Основным методом синтеза полимиидов на основе высокоосновных диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот в амидных растворителях является двустадийная поликонденсация [1, 3, 4]. Однако этим методом высокомолекулярные полимеры не удается получить в силу протекания реакций солеобразования, сопровождающихся возникновением разветвленных сетчатых соединений с солевыми и амидными связями [1, 4, 5]. Поэтому представляло интерес изучить возможность получения алифатических полимеров одностадийной поликонденсацией в таких растворителях, как ДМАА, ДМФА, N-метил-2-пирролидон (МП). Следует отметить, что ранее в работе [6] описаны условия одностадийного синтеза полимиидов на основе некоторых диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов в среде нитробензола при 483 К. Однако данные о возможности получения полимиидов в амидных растворителях отсутствуют. Поэтому с нашей точки зрения было

интересно попытаться получить полиимид на основе диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты (фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида) и алифатического диамина в амидном растворителе одностадийной поликонденсацией.

В настоящей работе изложены некоторые результаты исследования реакции гексаметилендиамина с диангидридом алициклической тетракарбоновой кислоты в ДМАА, ДМФА, МП в присутствии николиновой кислоты.

Диангидрид трициклоценететракарбоновой кислоты (ДА) синтезировали из бензола и малеинового ангидрида по методике [4]. Гексаметилендиамин (ГМДА), очищенный перегонкой в вакууме, имел т. пл. 315 К. Растворители выдерживали в течение 1 сут над гидридом кальция, затем дважды перегоняли в вакууме. Полиимид получали взаимодействием эквимольных количеств ДА и ГМДА в амидном растворителе при 393 К в атмосфере аргона в течение 1,5 ч при концентрации исходных мономеров 35 вес.% в присутствии 1 вес.% николиновой кислоты. Вязкость 0,5%-ных растворов полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 293 К. За ходом реакции полиязирования следили по скорости расходования концевых аминогрупп при помощи метода УФ-спектроскопии [7]. Процесс циклообразования контролировали по ИК-спектрам согласно методике [3]. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1500 Д (BHP); исследования физико-механических и диэлектрических характеристик осуществляли на образцах пленок толщиной $(35-40) \cdot 10^{-5}$ м, полученных поливом 25%-ных растворов полимера в ДМАА на обезжиренную стеклянную пластину с последующим высушиванием в вакууме в интервале 373–473 К в течение 0,3 ч. Температура испытаний 298 К.

Ранее было показано, что полиимиды на основе алициклических диангидридов и ароматических диаминов с достаточно высокими вязкостными характеристиками можно получать в одну стадию при повышенных температурах в амидных растворителях в присутствии карбоновых кислот, в частности бензойной [8]. Однако полиимиды с алифатическими фрагментами в основной цепи в присутствии карбоновой кислоты получаются с невысокими значениями характеристической вязкости, равными 0,3–0,4 дл/г. Кроме того, полимер в ходе синтеза через 30–40 мин выпадает в осадок. Аналогичные результаты нами были получены и при проведении синтеза в присутствии пиридинина. Введение же в реакционную систему смеси пиридин+бензойная кислота (1 : 1) приводило к некоторому повышению значений $[\eta]$ полимера – до 0,8–0,9. В этой связи представляло интерес изучить влияние на процесс одностадийной поликонденсации высокоосновного диамина (ГМДА) с диангидридом трициклоценететракарбоновой кислоты пиридинкарбоновых кислот, в частности николиновой, которая содержит и карбоксильную и аминогруппу.

На рис. 1 приведены кривые изменения η_{sp} 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА от концентрации катализатора и мономеров, температуры и продолжительности процесса при проведении синтеза в ДМАА в присутствии николиновой кислоты. Как видно, зависимость приведенной вязкости от концентрации николиновой кислоты имеет экстремальный характер (кривая 1). Введение 0,25–0,50 вес.% катализатора от суммы мономеров приводит к заметному нарастанию вязкости от 0,1 до 0,6–0,8 дл/г. Наибольшее значение вязкости, равное 1,1 дл/г, достигается при введении в зону реакции 1 вес.% кислоты. Дальнейшее увеличение количества кислоты вызывает понижение значений η_{sp} . Наблюданная зависимость может быть обусловлена тем, что при достижении определенной концентрации катализатора в растворе вследствие ухудшения растворяющей способности растворителя происходит постепенное выпадение полимера из раствора в процессе синтеза, что способствует понижению молекулярной массы.

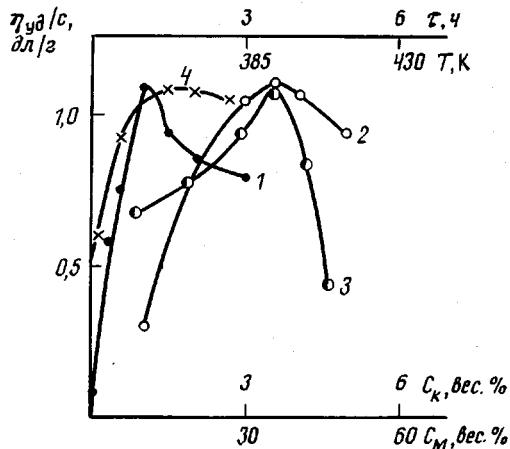


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полиимида на основе ДА и ГМДА от концентрации николиновой кислоты (1), мономеров (2), температуры (3) и продолжительности синтеза в ДМАА (4)

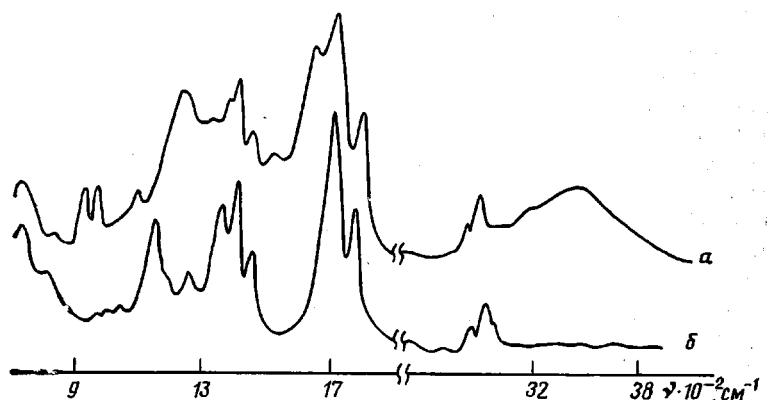


Рис. 2. ИК-спектры полиимида, синтезированного в растворе ДМАА (а) и его же после дополнительной термообработки в вакууме при 443–463 К (б)

Оптимальной концентрацией мономеров в растворе является 35 вес.% (рис. 1, кривая 2). Повышение концентрации до 45–50 вес.% приводит к некоторому уменьшению молекулярной массы полимера, что может быть связано со значительным нарастанием вязкости реакционного раствора и трудностью его перемешивания.

Существенно влияет на молекулярную массу образующегося полимера температура синтеза. Как видно из рис. 1 (кривая 3), с повышением температуры $\eta_{\text{пп}}$ возрастает: при 353 К значение вязкости составляет 0,7 дL/g, при 373 – 0,85, при 393 – 1,1 дL/g. Повышение температуры до 403–413 К вызывает понижение $\eta_{\text{пп}}$ до 0,4 дL/g вследствие деструкции макромолекул, усиливающейся при повышенных температурах [9]. Оптимальной продолжительностью реакции при 393 К является 1,5 ч; увеличение длительности процесса до 2,5 ч понижает вязкость (кривая 4),

**Константы скорости имидизации полiamидокислоты
на основе диангидрида трициклоциспирокарбоновой
кислоты и ГМДА в присутствии 1 вес.% николиновой
кислоты**

T, K	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	
	без катализатора *	в присутствии 1 вес.% николиновой кислоты **
358	0,81	2,32
373	1,56	4,67
393	2,47	7,40
403	3,31	10,01

* $E = 50,21 \text{ кДж/моль.}$

** $E = 28,10 \text{ кДж/моль.}$

а при дальнейшем прогревании реакционного раствора образуется гель, формирование которого происходит за счет незациклизованных амидокислотных фрагментов, поскольку степень имидизации полимера составляет $\approx 70\%$. Это подтверждается и ИК-спектрами полученного полимера (рис. 2, кривая *a*): в спектре присутствуют и полосы поглощения в области 1380, 1780 (в дублете с 1720) см^{-1} , характерные для имидных циклов, и полосы поглощения в области 1670, 3380 см^{-1} , характерные для амидокислотных групп. Амидокислотные группы исчезают после дополнительной термообработки полимера при 373–473 K в течение 0,3 ч в вакууме $2 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ (кривая *b*).

В качестве среды помимо ДМАА использовали и другие растворители амидного типа – ДМФА, МП. Полимер с более высокими значениями $\eta_{\text{пр}}$ получен в ДМАА; в ДМФА и МП значения приведенной вязкости составляют 0,5–0,6 дL/g. Такая зависимость вязкости от природы растворителя может быть обусловлена специфическими свойствами амидных растворителей, а именно: значениями диэлектрической проницаемости и сольватирующей способностью, которые определяют стабильность синтезируемых полимеров [10]. Имеет также значение и основность указанных растворителей [10, 11]. Константы скорости ацилирования ГМДА и ДА в присутствии различных кислот при 373 K: $k \cdot 10^3 = 5,2$ (николиновая кислота); 4,2 (бензойная кислота); 3,5 (пиридин); 4,7 (пиридин + + бензойная кислота) и 2,1 л/моль·с (без катализатора). Как видно, скорость каталитической реакции в присутствии николиновой кислоты увеличивается по сравнению с некаталитической более чем в 2 раза. Кинетические параметры реакции имидизации полiamидокислоты на основе ГМДА и ДА приведены в таблице. Введение николиновой кислоты ускоряет реакцию имидизации также в ~ 2 раза.

Отсутствие гелеобразования при проведении одностадийного синтеза полииамида с алифатическими звенями в основной цепи в амидных растворителях является, вероятно, следствием быстрой внутримолекулярной дегидратации и перехода аминоамидокислотных звеньев в полиимидные. Это подтверждается и достаточно высокими значениями констант скоростей в исследованном интервале температур (таблица).

Интересно, что при взаимодействии в аналогичных условиях с алифатическими диаминами диангидрида ароматической тетракислоты (пиromеллитового диангидрида) нам не удалось получить полиимид с достаточно высокими вязкостными характеристиками и пленкообразующими свойствами. По-видимому, полученные для ГМДА и ДА результаты являются характерными для диангидридов алициклического строения, что

подтверждается также полученными ранее данными по влиянию бензойной кислоты на синтез полиимидов алициклического строения [8].

Из реакционных растворов синтезированного полиимида были получены прочные эластичные пленки с прочностью на разрыв ≈ 70 МПа, удлинением 60–70%; тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,003–0,007, удельное объемное сопротивление $4,2 \cdot 10^{15}$ Ом·см, диэлектрическая проницаемость 3,8. Полиимид с алифатическими фрагментами размягчается при 365–370 К. Синтезированные полимеры растворимы в концентрированной серной кислоте, фенольных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казарян Л. Г., Азриэль А. Е., Васильев В. А., Анненкова Н. Г., Пинаева Н. Г., Чернова А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 644.
2. Чернова А. Г., Серых К. М., Лущекин Г. А. // Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. 1976. № 9. С. 34.
3. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. Н. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 211 с.
4. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 272 с.
5. Закошников С. А., Игнатьева И. Н., Николаева Н. В., Померанцева К. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2487.
6. Виноградова С. В., Чурочкина Н. А., Выгодский Я. С., Жданова Г. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1146.
7. Моторина М. А., Метелкина В. И., Шмагина Н. Н. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 19.
8. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д., Кожабекова Т. К. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 56.
9. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спириной Т. Н., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 506.
10. Бублик Л. С., Мусеев В. Д., Чернова А. Г., Пиляева В. Ф., Некрасова Л. Н. // Пласт. массы. 1974. № 3. С. 10.
11. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якушин Ф. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 598.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
31.05.90