

10. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 724.
11. Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2262.

Институт теплофизики
Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург

Поступила в редакцию
15.12.91

УДК 541.64 : 542.954

© 1992 г. Б. А. Жубанов, В. Д. Кравцова, Т. К. Кожабекова,
О. А. Алмабеков

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Изучено влияние пиридинмонокарбоновых кислот на процесс одностадийного синтеза полииimidов алициклического строения. Найдены оптимальные условия синтеза полииimidов на основе диангидрида алициклической тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира в присутствии никотиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот. Изучены особенности протекания реакций ацилирования и имидизации в присутствии пиридинмонокарбоновых кислот. Показана возможность получения высокомолекулярных полимеров в присутствии соединений, удачно сочетающих в своей структуре две различные по природе функциональные группы, обусловливающие их способность как к кислотному, так и к основному катализу.

В настоящее время накоплен обширный материал по синтезу поликонденсационных полимеров в присутствии различных катализаторов [1, 2], в том числе карбоновых кислот [3, 4]. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о применении в качестве катализаторов синтеза полимеров таких соединений, как пиридинкарбоновые кислоты. Эти соединения являются перспективными как с точки зрения их химического строения (они сочетают в своей структуре две различные по природе функциональные группы, обусловливающие их способность к кислотному и к основному катализу), так и с точки зрения своеобразного вида ионизации, присущего цвиттер-ионам, к классу которых они относятся [5]. В отличие от обычных амфолитов, величины pK_a таких соединений часто отличаются от pK_a простейших аналогов составных частей молекулы. Ионизация основной группы цвиттер-иона приводит к повышению положительного заряда, который притягивает электроны и поэтому усиливает соседнюю кислотную группу, соответственно уменьшая ее pK_a . Ионизация же кислотной группы способствует появлению отрицательного заряда, который, увеличивая электронную плотность основной группы, усиливает ее основность, соответственно повышая pK_a основной ионизации [5].

В этой связи представляло интерес изучить влияние пиридинмонокарбоновых кислот на процесс одностадийного синтеза полииimidов алициклического строения в полярном аprotонном растворителе амидного типа при повышенных температурах на примере взаимодействия диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты (фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром.

Диангидрид трициклоценететракарбоновой кислоты (ДА) синтезировали по методике, описанной в работе [2]; 4,4'-диаминодифениловый

эфир (ДАДФЭ), очищенный сублимацией в вакууме, имел $T_{\text{дн}}=459-$ 461 К. Растворитель – N,N-диметилацетамид (ДМАА) – выдерживали в течение 1 сут над гидридом кальция, затем дважды перегоняли в вакууме.

Полимиид получали взаимодействием эквимолярных количеств ДА и ДАДФЭ при 393 К в течение 6–9 ч при концентрации исходных мономеров 40 мас.% в присутствии каталитических количеств пиридинкарбоновых кислот. Вязкость 0,5%-ных растворов полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 293 К.

Исследование кинетики ацилирования осуществляли методом УФ-спектроскопии на приборе «Specord UV-VIS» согласно методике [6]; процесс накопления имидных циклов контролировали по методике [7]. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе $Q=1500$ (ВНР), исследования физико-механических и дизлектрических характеристик – на образцах пленок толщиной $(35-40)\cdot10^{-3}$ м. Образцы получали методом полива 25%-ных растворов полимеров в ДМАА на обезжиренную стеклянную пластину с последующим высушиванием в вакууме в интервале температур 370–450 К в течение 0,5 ч и испытывали при 298 К.

Известно, что молекулярная масса полимеров в условиях каталитической поликонденсации определяется природой и концентрацией катализаторов и мономеров, температурой и продолжительностью процесса, природой растворителя [1, 4]. В этой связи мы исследовали зависимость приведенной вязкости образующегося в ходе синтеза полимера от перечисленных выше факторов. В качестве параметра оптимизации процесса была принята приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМАА.

Катализаторами служили пиридинмонокарбоновые кислоты: пиридин-2-(николиновая), пиридин-3-(никотиновая) и пиридин-4-монокарбоновая (изоникотиновая) кислоты.

Оптимальной концентрацией катализатора, как видно из рис. 1, во всех случаях является 6 мас.%. Причем в ряду пиридинкарбоновых кислот наибольшее значение вязкости, равное 1,92 дL/g, достигается в случае изоникотиновой кислоты; в присутствии никотиновой и николиновой кислот $\eta_{\text{пр}}$ несколько ниже – 1,66 и 1,48 дL/g соответственно.

Анализ влияния пиридинкарбоновых кислот на ход синтеза полимида показывает, что все кривые проходят через максимум. Увеличение количества кислоты выше 6 % вызывает понижение значений $\eta_{\text{пр}}$. Наблюдаемая зависимость ММ от концентрации пиридинкарбоновой кислоты может быть обусловлена следующими причинами. По мере увеличения концентрации кислоты в растворе в заметной мере начинает образовываться неактивная соль типа $[\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\overset{+}{\text{NH}_3}]\text{-OOCR}$, что приводит к нарушению эквимолярного соотношения функциональных групп мономеров. Это подтверждает тот факт, что использование сильных карбоновых кислот, например трихлоруксусной, в тех же концентрациях, что и ароматических кислот (например, бензойной), которые образуют с ароматическими аминами соль, не приводит к образованию высокомолекулярных продуктов [8]. Кроме того, при достижении определенной концентрации катализатора в растворе вследствие ухудшения растворяющей способности растворителя происходит постепенное выпадение полимера из раствора в процессе синтеза, что также способствует понижению ММ.

Введение катализатора в реакционный раствор значительно увеличивает скорость нарастания вязкости полимера во времени, особенно на начальных стадиях. Из рис. 2 (кривая 1) видно, что при проведении реакции без катализатора оптимальное значение $\eta_{\text{пр}}$, равное 0,65 дL/g, достигается за 6 ч, в то время как в присутствии изоникотиновой кислоты (кривая 2) полимер с такой же вязкостью удается получить за 0,5 ч. Кроме того,

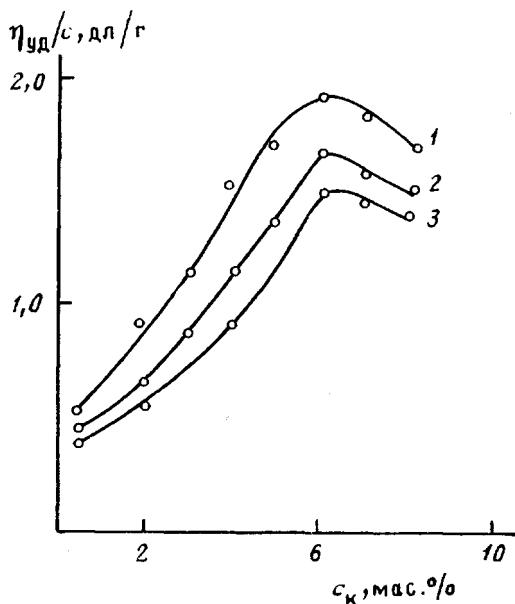


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полимера на основе ДА и ДАДФЭ от концентрации изоникотиновой (1), никотиновой (2) и николиновой кислот (3)

в отсутствие катализатора при проведении реакции в течение 9 ч вязкость полимера не увеличивается, тогда как введение катализитической добавки позволяет уже за 6 ч синтезировать полимер с вязкостью 1,92 дл/г. Оптимальное значение η_{ap} в случае никотиновой кислоты достигается за 6,5 ч, николиновой — за 7 ч.

Существенное влияние на скорость образования и вязкостные характеристики полимера оказывает концентрация исходных мономеров. Из рис. 2 (кривая 3) видно, что оптимальной концентрацией мономеров в растворе является 40 мас. %. Повышение концентрации до 50 мас. % приводит к падению вязкости, что обусловлено трудностью взаимодействия функциональных групп растущих макромолекул между собой из-за значительного увеличения вязкости реакционного раствора.

Исследование температурного режима синтеза полимера проводили в интервале 353–393 К. Нижний предел обусловлен температурой, при которой происходит растворение катализатора, верхний — температурой, выше которой идет понижение ММ полимера. Было установлено, что оптимальной является температура 393 К. При этом реакция в зависимости от выбранного катализатора завершается за 6–7 ч. В конце синтеза образуется полимер со степенью имидизации 75–90%. С более высокой степенью имидизации получен полиимид при использовании пиридин-4-монокарбоновой кислоты. ИК-спектры осажденных в процессе синтеза образцов полимера характеризовались наличием полос поглощения, характерных для имидных фрагментов (рис. 3).

Для более детального изучения особенностей протекания процесса синтеза полиимидов и выяснения катализитической роли пиридинкарбоновых кислот на примере изоникотиновой кислоты были проведены исследования кинетических закономерностей протекания в реакционной системе двух последовательно-параллельных реакций — ацилирования и имидизации. За ходом полиацилирования следили по скорости расходования концевых ами-

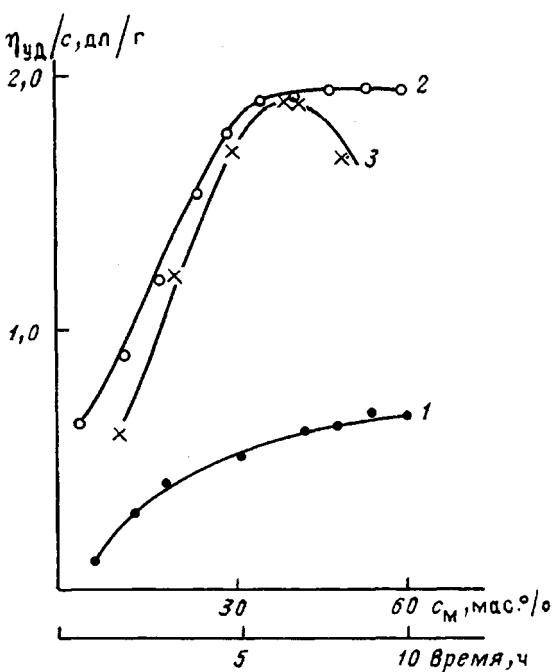


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полимера на основе ДА и ДАДФЭ от продолжительности реакции в отсутствие (1) и в присутствии изоникотиновой кислоты (2) и от концентрации исходных мономеров (3)

ногрупп. С целью моделирования и дифференцирования каталитической способности функциональных групп пиридинкарбоновых кислот изучали также кинетику ацилирования в присутствии бензойной кислоты и пиридина. Как известно, бензойная кислота несколько ускоряет реакцию ацилирования ДАДФЭ диангидридом трициклодецентетракарбоновой кислоты, но в основном ее влияние сказывается на стадии имидизации [9]. В результате кинетических исследований установили, что введение каталитических количеств изоникотиновой кислоты позволило более эффективно активировать исследуемую реакцию ацилирования.

| Каталитическая добавка (6%) | Нет | Пиридин | Бензойная кислота | Изоникотиновая кислота |
|-----------------------------|-----|---------|-------------------|------------------------|
| $k \cdot 10^3$, л/моль·с | 2,1 | 3,5 | 4,3 | 4,9 |
| (при 370 К) | | | | |

Необходимо отметить, что исследование кинетики ацилирования осложнялось высокой реакционной способностью мономеров, поэтому кинетику полияцилирования изучали на поздних стадиях процесса.

Поскольку при получении полиимидов в условиях повышенных температур наряду с реакцией ацилирования протекает и сопряженная реакция внутримолекулярной циклодегидратации, а также в связи с тем, что в литературе отсутствуют данные по катализу реакции имидизации пиридинкарбоновыми кислотами, представлялось целесообразным исследовать влияние указанных соединений на кинетику циклодегидратации. Реакцию изучали по накоплению имидных групп методом ИК-спектроскопии [7]. В целях сравнения каталитической активности пиридинкарбоновых кислот с активностью таких известных катализаторов синтеза полиимидов, как третичные амины [10], было также проведено изучение кинетики

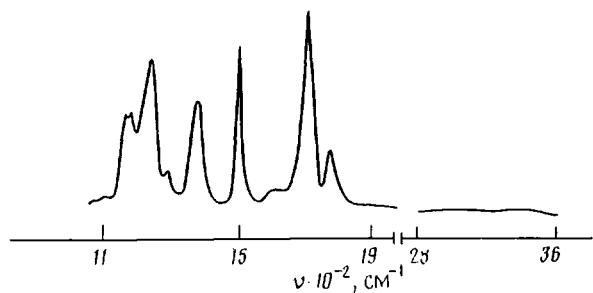
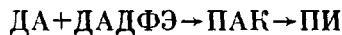


Рис. 3. ИК-спектр полииамида на основе ДА и ДАДФЭ, синтезированного в присутствии изоникотиновой кислоты

имидализации в присутствии пиридинина. Полученные результаты обрабатывали по уравнению первого порядка. Как видно из приведенных в таблице данных, скорость имидазации в присутствии пиридинина выше, чем в случае изоникотиновой кислоты. Здесь же для сравнения приведены полученные ранее результаты по влиянию бензойной кислоты на реакцию циклообразования [10].

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в присутствии пиридинкарбоновых кислот происходит ускорение как реакции ацилирования, так и реакции имидазации.

Наблюдаемое в процессе синтеза увеличение ММ полимера, о чём судили по повышению вязкости, обусловлено, вероятно, тем, что суммарный процесс становится неравновесным в результате быстрого превращения полииамидокислоты (ПАК) в конечный продукт реакции — ПИ



По-видимому, это является отличительной особенностью полииамидов алициклического строения, так как из работ, посвященных исследованию полимеров на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, известно, что в аналогичных условиях при взаимодействии диангидридов ароматического строения и диаминов полимеры с достаточно высокими молекулярными массами не образуются из-за равновесного характера и обратимости процесса [11].

Полииамиды, полученные в присутствии пиридинмонокарбоновых кислот, обладают хорошими пленкообразующими свойствами: из реакционных растворов были получены эластичные пленки с прочностью на разрыв 110–140 МПа и удлинением 25–30 %. Температура начала разложения полимера на воздухе 648 К. Результаты, полученные при исследовании электрических свойств полииамида, позволяют рекомендовать его в качестве электроизоляционного материала с высоким уровнем диэлектрических

Значения константы скорости имидазации полимера на основе ДА и ДАДФЭ в отсутствие и присутствии катализаторов

| Температура, К | $k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$ | | | |
|----------------|----------------------------------|------------------------|---------|-------------------|
| | без катализатора | изоникотиновая кислота | пиридин | бензойная кислота |
| 363 | 0,90 | 2,52 | 2,61 | 2,16 |
| 373 | 1,40 | 3,51 | 3,72 | 3,33 |
| 383 | 2,31 | 5,24 | 5,43 | 5,00 |
| 393 | 3,30 | 7,42 | 7,71 | 7,11 |

параметров: тангенс угла диэлектрических потерь равен 0,001, удельное объемное сопротивление $3,2 \cdot 10^{16}$ Ом·см, диэлектрическая проницаемость 2,3, электрическая прочность 190 кВ/мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 12. С. 2096.
2. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. // Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 252 с.
3. Барштейн О. С., Сорокина И. А. // Каталитическая поликонденсация. М., 1988. 268 с.
4. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф. // Исследование мономеров и полимеров. Сб. науч. тр. Алма-Ата, 1986. Т. 66. С. 27.
5. Альберт А., Сержент Е. // Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964. 178 с.
6. Моторина М. А., Метелкина Е. И., Шмагина Н. Н. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 19.
7. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. Н. // Полинимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 211 с.
8. Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш., Кудайкулова С. К., Мухамедова Р. Ф., Умерзакова М. Б. // XII Менд. съезд по общ. и прикл. химии. Баку, 1981. Т. 2. С. 232.
9. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Бойко Г. И., Кравцова В. Д., Мухамедова Р. Ф., Кожабекова Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2562.
10. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф., Умерзакова М. Б., Зайнуллина А. Ш., Негалиева К. Д., Кудайкулова С. К. // Вестн. АН КазССР. 1982. № 3. С. 38.
11. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1987.

Институт химических наук
Академии наук Казахстана,
Алма-Ата

Поступила в редакцию
15.12.91

УДК 541.64 : 547.244

© 1992 г. В. А. Сергеев, Н. И. Бекасова, М. А. Сурикова,
Е. А. Барышникова, Н. К. Виноградова, Я. В. Генин

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ – ВОССТАНОВИТЕЛИ

Методами ИК-спектроскопии, хроматографического и рентгенофазового анализов установлена способность α -карборансодержащих полимеров восстанавливать двойную связь (на примере полимерных оснований Шиффа) и оксиды металлов.

Как известно, введение карборановых группировок в полимеры, особенно ароматические, позволяет получать с большими выходами самозащищающиеся от воздействия высоких температур материалы за счет образования вторичных продуктов (коксов) [1].

При этом карборановые фрагменты образуют дополнительные сшивки за счет различных превращений, которые сопровождаются выделением водорода. Нам удалось заметить еще одно очень интересное свойство карборановых фрагментов в таких полимерах, а именно их способность выполнять роль восстановителя в полимерной матрице при нагревании.

Так, по данным ИК-спектроскопии было установлено, что при нагревании в вакууме в интервале 350–500° (на пластинах КBr) пленок α -