УДК 541.64.536

О.А.Алмабеков[1], А.А.Алмабекова[2], А.К.Кусаинова[2], Е.М.Имашев[3]

[1]Алматинский технологический университет;
[2]Казахский национальный медицинский университет им. С.Д.Асфендиярова;
[3]Казахская академия труда и социальных отношений, Алматы
(E-mail: alma_aaa@mail.ru)

Полиимиды арил-алициклического строения

В статье подобраны оптимальные условия синтеза новых арил-алициклических полиимидов при полиацилировании ароматических диаминов-1,3-бис(4-аминофенокси) бензола, диаминодифенилоксида, содержащие «шарнирные» оксидные группы в цепи, и в качестве ацилирующего компонента использованы диангидриды бутан тетракарбоновой кислоты, бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты, трицикло-(4,2,$1^{1,6}0^{2,5}$)-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты. Исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированных полиимидов, которые отличаются термопластичностью в интервале от 180 до 250 ºС и температурой разложения 335–390 ºС. Полиимиды относятся к разряду среднечастотных диэлектриков, что позволяет рекомендовать их в качестве электроизоляционных материалов.

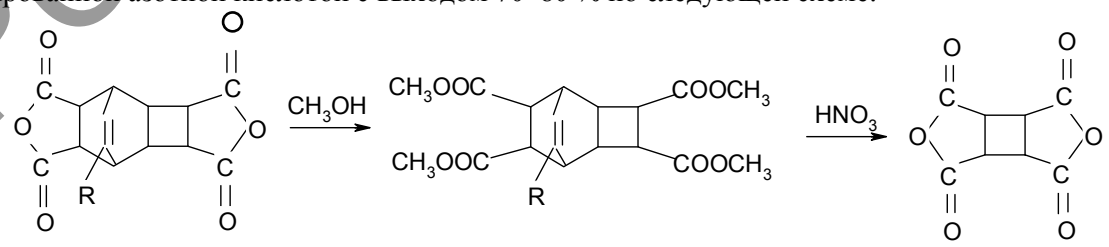
Ключевые слова: полиимиды, синтез, физико-химические, электрические и термические свойства, термопластичность.

Известно, что полиимиды (ПИ) обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью, химической устойчивостью, стабильностью к проникающей радиации, механической прочностью, диэлектрическими и другими ценными свойствами, благодаря которым интерес к этому классу полимеров не ослабевает и в настоящее время [1, 2]. Анализ литературных данных показывает, что наиболее реакционноспособными диенофилами являются соединения с двойной связью, типа малеинового ангидрида. Из широкого круга аддендов, используемых в диеновой конденсации, наибольшие возможности для синтеза ангидридов различных поликарбоновых кислот дает использование малеинового ангидрида, его замещенных и некоторых диенов циклического или цепного строения. Особый интерес представляют реакции циклоприсоединения диенофилов с образованием диангидридов алициклических и алифатических тетракарбоновых кислот [3].

В настоящей работе авторами предложен синтез алициклических и циклоалифатических полиимидов, на основе которых возможно получение высокомолекулярных растворимых полимеров с комплексом ценных физико-механических свойств. Наличие в полиимидной структуре алициклических и алифатических фрагментов придает полимерам термопластичность, растворимость, текучесть, что является важным преимуществом при технологической переработке, по сравнению с промышленным образцами полигетероциклов.

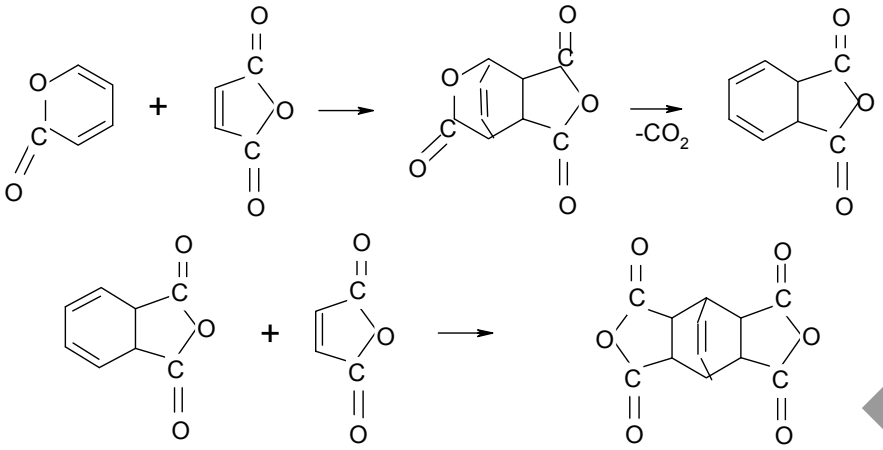
Авторами статьи получены полиимиды при полиацилировании ароматических диаминов-1,3-бис(4-аминофенокси)бензола (ДАФБ), диаминодифенилоксида (ДАДФО), содержащие «шарнирные» оксидные группы в цепи, и в качестве ацилирующего компонента использованы диангидриды бутантетракарбоновой кислоты (ДБТКК), бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (ДБОТКК), трицикло-(4,2,$1^{1,6}0^{2,5}$)-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (ДТНДМТКК).

ДБТКК получается при окислении диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот концентрированной азотной кислотой с выходом 70–80 % по следующей схеме:



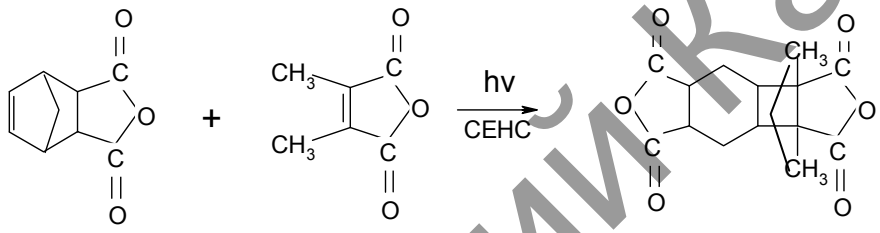
Одним из представителей алициклических соединений является бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновая кислота, получаемая поликонденсацией α-пирона с малеиновым ангидридом в дибутилфталате по схеме:

Репозиторий КарГУ



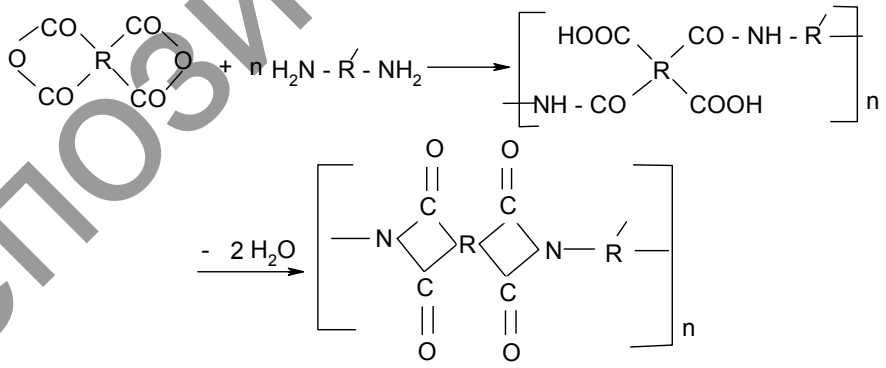
Наиболее доступным сырьем для производства α-пирона является изодегидроацетоновая кислота, которую в промышленности получают из ацетоуксусного эфира.

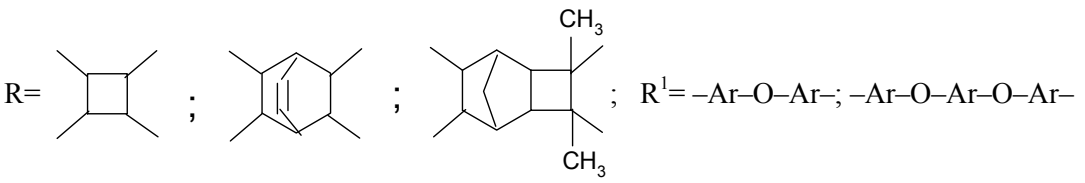
ДТНДМТКК получали путем фотоинициированного циклоприсоединения диметилмалеинового ангидрида к ангидриду бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты по схеме:



Выход диангидрида составил 50–56 % после 30 ч облучения на солнце в кварцевом пирексовом реакторе. Возможность использования энергии солнца (УФ-спектр) для реакции фотоциклоприсоединения открывает большие перспективы для производства алициклических диангидридов в Казахстане. Строение и стереохимия фотоаддукта доказаны физическими и химическими исследованиями. Очищенный перекристаллизацией из ацетона аддукт плавится при температуре 316–318 ºС.

На основе синтезированных диангидридов и различных алифатических и ароматических диаминов получены полиамидокислоты (ПАК), которые синтезировали одностадийным и двухстадийным способами.





Для полиамидокислот найдены оптимальные условия их синтеза: наибольшие величины приведенной вязкости ПАК получаются при температурах 30–35 ºС, оптимальными концентрациями мономеров в реакционном сосуде являются 25–30 масс.% при продолжительности реакции 100–120 мин.

Репозиторий КарГУ

Одностадийную поликонденсацию осуществляли в апротонных растворителях амидного типа — диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) с катализаторами триметил-, триэтиламином. Наибольшие значения приведенной вязкости ПАК получаются в ДМСО.

Влияние природы растворителя, передающегося через его взаимодействие с реагентами, может быть обусловлено как неспецифической сольватацией за счет электростатического взаимодействия, определяемого величиной диэлектрической проницаемости растворителя, так и специфической сольватацией, связанной с его основностью [4]. В N-метил-2-пирролидоне (МП), имеющем циклическое строение, >C=O-группа менее экранирована по сравнению с другими амидными растворителями, поэтому для МП характерно активное вступление в сильное специфическое взаимодействие с макромолекулами ПАК с образованием водородных связей. Это объясняет меньшие значения приведенной вязкости полиамидокислот в данном растворителе. Далее, исходя из основности и уменьшения силы специфического взаимодействия с указанными компонентами, идут ДМФА, ДМАА, ДМСО.

Полученные нами результаты находятся в соответствии с другими исследованиями [5], подтверждающими лучшую растворяющую способность исходных мономеров и образующихся высокомолекулярных соединений в ДМСО.

Важным фактором, определяющим свойства образующихся ПАК, является температура. Проведенные исследования позволяют установить, что с наибольшей молекулярной массой предполимеры образуются в интервале температур 25–40 ºС. Понижение температуры вызывает уменьшение растворимости исходных мономеров, что приводит к формированию макромолекул с высокой вязкостью. Повышение температуры выше оптимального значения вызывает смещение равновесия в сторону образования низкомолекулярных продуктов [6].

Для получения форполимеров с более высокими вязкостными характеристиками необходим подбор оптимальных концентраций реагирующих веществ. Изучение влияния концентрации реагентов на величину $\eta_{пр}$ показало, что с более высокими вязкостными характеристиками ПАК образуются при 20–30 масс. %, что определяется как растворимостью исходных мономеров, так и стерическим влиянием заместителей. Уменьшение молекулярной массы преполимеров с изменением концентрации мономеров в реакционном растворе обусловлено диффузионным фактором, особенно в случае концентрированных растворов, когда резкое возрастание вязкости реакционной среды затрудняет диффузию участвующих в реакции роста макромолекул функциональных групп.

В таблице 1 приведены величины приведенной вязкости ПАК.

Таблица 1

Величины приведенной вязкости ПАК в зависимости от природы диаминной и диангидридной составляющих и способа получения

Диангидрид	[η] дл/г ДАФБ		[η] дл/г ДАДФО	
	Двухстадийный	Одностадийный	Двухстадийный	Одностадийный
ДБТКК	0,86	1,70	0,56	1,40
ДБОТКК	0,92	1,90	0,76	1,58
ДТОТКК	0,88	1,96	0,70	1,50

Исследование влияния на приведенную вязкость ПАК природы диаминной составляющей позволило установить, что с большей молекулярной массой образуются форполимеры на основе ароматических диаминов. Значения приведенной вязкости ПАК, полученных в оптимальных условиях в ДМСО, в зависимости от строения исходных мономеров, форполимеры с максимальными выходами и оптимальными значениями $\eta_{пр}$образуются при температурах 25–40 ºС, при эквимолярном соотношении мономеров и их общей концентрации в реакционном растворе, равной 20–30 масс.%. Причем образование ПАК в случае диангидридов и ароматических диаминов завершается за 1,5–3,0 ч. Высокие значения $\eta_{пр}$ достигаются тщательной очисткой исходных мономеров и строгого соблюдения эквимольности реагентов.

Превращение полиамидокислот в полиимиды осуществляли путем термической твердофазной циклодегидратации. Полнота завершения реакции твердофазной имидизации определяет свойства конечных полимеров, в связи с чем изучение этого процесса с целью подбора оптимальных условий представляет важную задачу. Реакция циклодегидратации синтезированных ПАК исследовалась ме-

Репозиторий КарГУ

тодом ИК-спектроскопии в интервале температур 180–200 ºС, по изменению интенсивности полосы поглощения 1380 $см^{-1}$, ответственной за колебания связи C–N имидного цикла.

Кинетику реакции полициклизации изучали по изменению концентрации имидных циклов. Полноту образования имидного цикла определяли методом ИК-спектроскопии. Изучение реакции имидизации показало, что кинетические кривые имеют предельный характер и константа скорости реакции, рассчитанная по кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка, является функцией степени завершенности процесса. По мере повышения температуры термообработки константы скорости увеличиваются. Поздние стадии процесса характеризуются монотонным уменьшением константы, что свидетельствует о практическом прекращении реакции.

На основании анализа термографических кривых была дана оценка термической устойчивости синтезированных полиимидов. При этом показано, что, в зависимости от природы диаминной составляющей, полиимиды устойчивы на воздухе в интервале температур от 335 до 390 ºС и температурой размягчения 180–250 ºС. Исследование термомеханических свойств показало, что синтезированные полиимиды являются термопластичными, их температуры размягчения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Термомеханические свойства полиимидов в зависимости от природы диамина и диангидрида

Диангидрид	ДАФБ		ДАДФО	
	$T_{разм.}$, ºС	$T_{н.р.}$, ºС	$T_{разм.}$, ºС	$T_{н.р.}$, ºС
ДБТКК	180	350	180	340
ДБОТКК	210	370	210	350
ДТОТКК	220	390	230	380

Полученные полиимиды отличаются хорошей растворимостью в апротонных полярных растворителях. Хорошая растворимость ПИ, полученных из указанных мономеров, объясняется гибкостью и снижением жесткости макромолекул.

Были изучены некоторые физико-механические и электрические свойства пленок на основе синтезированных полимеров.

Установлено, что новые алициклические ПИ характеризуются повышенной эластичностью, высокой прочностью на разрыв. Так, удлинение при разрыве полиимидных пленок достигает 30–45 %, прочность на разрыв составляет 130–180 МПа. По электрическим свойствам синтезированные полиимиды относятся к разряду среднечастотных диэлектриков, что позволяет рекомендовать их в качестве электроизоляционных материалов. Новые алициклические ПИ характеризуются растворимостью в доступных растворителях, гидролитической стабильностью, хорошими пленкообразующими свойствами, эластичностью, высокой термической устойчивостью, термопластичностью, что определяет перспективность этих полимеров.

Выводы

Синтезированы новые арил-алициклические полиимиды при полиацилировании ароматических диаминов 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола, диаминодифенилоксида, содержащих «шарнирные» оксидные группы в цепи, ацилирующими компонентами — диангидридами кислот: бутантетракарбоновой, бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой, трицикло-(4,2,$1^{1,6}0^{2,5}$)-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбоновой.

Найдены оптимальные условия получения полиимидов со значениями характеристической вязкости 0,90–1,96 дл/г. Исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированных полиимидов. Показано, что эти полиимиды отличаются термопластичностью в интервале от 180 до 220 ºС, обладают термостойкостью и не разлагаются при нагревании на воздухе до температур 345–390 ºС, а наличие оксидных групп в структуре полимеров способствует повышению растворимости в широкодоступных растворителях.

Список литературы

1 *Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х.* Галогенсодержащие полиимиды. — Алматы: Эверо, 2004. — С. 94.

Репозиторий КарГУ

2 *Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю.* Синтез и исследование мономеров и полимеров. — Алматы: Наука, 1983. — Т. 68. — С. 59.

3 *Жубанов Б.А., Алмабекова А.А., Нурсултанов М., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю., Кусаинова А.К.* Одностадийный синтез гибкоцепных арил-алициклических полиимидов // Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии: Материалы междунар. симпозиума. — Алматы: Изд-во КазНТУ, 2013. — С. 74–76.

4 *Жубанов Б.А., Алмабекова А.А., Нурсултанов М., Алмабеков О.А., Ибрашева Р.К., Кусаинова А.К.* Закономерности синтеза полиимидов на основе диангидридов бутантетракарбоновых кислот // Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии: Материалы междунар. симпозиума. — Алматы: Изд-во КазНТУ, 2013. — С. 72–74.

5 *Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Садыков Б.Б., Козыбаев К.О.* Синтез и исследование мономеров и полимеров. — Алматы, 1985. — Т. 63. — С. 72.

6 *Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А.* Новые термостойкие гетероциклические полимеры. — Алма-Ата: Наука, 1979. — С. 54.

О.А.Алмабеков, А.А.Алмабекова, А.К.Құсайынова, Е.М.Имашев

Арил-алициклді құрылысты полиимидтер

Мақалада құрамында тізбекті «шарнирлы» оксидтік топтары бар ароматикалық диаминдерді — 1,3-бис(4-аминофенокси) бензолдың, диаминодифенилоксидтың ацилдеуші компоненттері ретінде бутантетракарбон қышқылының, бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбон қышқылының, үшцикло-(4,2,$1^{1,6}0^{2,5}$)-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбонқышқылының диангидридтерін қолданып, жаңа арил-алициклді полиимидтерің алуына қалыпты жағдайлары зерттелген. Полиимидтердің физика-химиялық, электрлік және термиялық қасиеттері анықталды. Полиимидтер 180 ºС-дан 250 ºС-ға температураға дейін термопластикалық қасиеттерін сақтайды және 335–390 ºС температуралар арлығында термотұрақты болады. Полиимидтер диэлектрлік катарына жатады, сондықтан оларды электроқшалау бұйымдар ретінде колдануға болады.

O.A.Almabekov, A.A.Almabekova, A.K.Kusainova, E.M.Imashev

Polyimides of aryl-alicyclic structure

Working optimal conditions of synthesis of new aryl-alicyclic polyimides of aromatic diamines with poliatsilirovanii -1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene diaminodifeniloksida containing «hinge» oxide groups in the chain, and as the acylating component used butane tetracarboxylic acid dianhydrides bicyclo (2,2,2) oct-7-ene, 2,3,5,6-tetracarboxylic acid tricyclo(4,2,$1^{1,6}0^{2,5}$) nonane, 3,4-dimethyl-3,4,7,8-tetracarboxylic acid. Studied physico-chemical, electrical and thermal properties of the synthesized polyimides, which differ in the range of thermal plasticity 180 ºC to 250 ºC and decomposition temperature 335–390 ºC. Polyimides are classified as mid-dielectrics that can recommend them as electrical insulating materials.

References

1 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.Kh. *Halogen-containing polyimides*, Almaty: Avery, 2004, p. 94.

2 Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Szpilman N.Yu. *Synthesis and study of the monomers and polymers*, Almaty: Nauka, 1983, 68, p. 59.

3 Zhubanov B.A., Almabekova A.A., Nursultanov M., Almabekov O.A., Spielman N.Yu., Kusainova A.K. *Contemporary issues in higher education and research in the field of chemistry and chemical engineering*: Proceedings of the International Symposium, Almaty: KazNTU Publ., 2013, May, 30–31, p. 74–76.

4 Zhubanov B.A., Almabekova A.A., Nursultanov M., Almabekov O.A., Ibrasheva R.K., Kusainova A.K. *Contemporary issues in higher education and research in the field of chemistry and chemical engineering*: Proceedings of the International Symposium, Almaty: KazNTU Publ., 2013, May 30–31, p. 72–74.

5 Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Sadykov B.B., Kozybaev K.O. *Synthesis and study of the monomers and polymers*, Almaty, 1985, 63, p. 72.

6 Zhubanov B.A., Arkhipova I.A., Almabekov O.A. *New heat-resistant heterocyclic polymers*, Alma-Ata: Nauka, 1979, 252 p.

Репозиторий КарГУ