

Следует отметить, что термическая полимеризация тяжелой пиролизной смолы приводит к большему выходу попутно выделяемого нафталина по сравнению с каталитической полимеризацией ТПС в присутствии $AlCl_3$. Обусловлено это, вероятно, тем, что хлористый алюминий является активным катализатором реакции Фриделя-Крафтса и способствует частичному алкилированию нафталина непредельными соединениями в условиях синтеза НПС.

Литература

1. Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В. Изучение реакционной способности компонентов тяжелой пиролизной смолы в процессе синтеза нефтеполимерной смолы // Технология органических веществ : материалы 84-ой науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 3–14 февраля 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 143–145.

2. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.

3. Zohuriaan-Mehr V.J., Omidian Et. H. Petroleum Resins: An Overview // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2000. – С40(1). – P. 23–49. DOI: 10.1081/МС-100100577.

4. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И., Костюк С.В., Капуцкий Ф.Н. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст./под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск, 2008. – Вып. 3. – С. 204–245.

5. Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол – мягчителей резиновых смесей // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геоэкол. – 2020. – №2 (235). – С. 56–61.

УДК 544.478

В.И. Грачек, А.П. Поликарпов

(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

В.В. Боброва, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук

(Белорусский государственный технологический университет)

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ

Кислородосодержащие борорганические соединения применяются как термостабилизаторы, замедлители горения, фунгицидные

присадки полимерных материалов, в качестве катализаторов полимеризации пропилена, при получении полиамидов для прядения волокон [1]. Однако для получения растворимых олиго- и полиимидов в качестве катализаторов химической имидизации использование борорганических соединений в научной и патентной литературе не обнаружено.

Известно получение растворимых полиимидов при введении в их макромолекулы феноксизаменителей, но это трудоемкий и дорогой процесс [2]. Известно получение растворимых полиимидов в м-крезоле, который одновременно является и катализатором процесса, но при этом требуется высокая температура – 200°C и продолжительность процесса от 3 до 6 часов. Кроме того, не все исходные вещества для синтеза полимеров растворимы в м-крезоле.

Авторами [2] проведено исследование возможности получения растворимых полиимидов химической циклизации поли [9,9'-бис(4-аминофенилфлуорен)]циклогексанамидокислоты в растворе диметилформамида с использованием в качестве катализатора смеси уксусного ангидрида с третичными аминами. В качестве аминов использовались N-диметиланилин, N-диэтиланилин и пиридин. Но, во-первых, используемые третичные амины являются катализаторами полимеризации имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот и применение их приводит к гелеобразованию и плохой растворимости получаемых продуктов в органических растворителях. Во-вторых, время реакции в зависимости от температуры колеблется от 30 мин при температуре 100 °C до 20 ч – 20 °C. В-третьих, степень имидизации при использовании 4,4'-диаминодифенилоксида не превышает 50%. Кроме того, используются большие количества третичных аминов (мольное соотношение уксусный ангидрид: третичный амин составляет 1:1), которые являются токсичными соединениями и требуют осторожного обращения.

Данное исследование направлено на изыскание новых эффективных катализаторов получения растворимых полиимидов, которые позволили бы уменьшить продолжительность химической имидизации, снизить температуру процесса, при этом увеличить степень превращения и термостойкость получаемых олиго- и полиимидов.

Поставленная цель была достигнута тем, что для получения растворимых олиго- и полиимидов в качестве катализатора имидизации в данной работе использовано комплексное соединение бора – бис(пирокатехин)борат пиперазина (БПП) (рис.1).

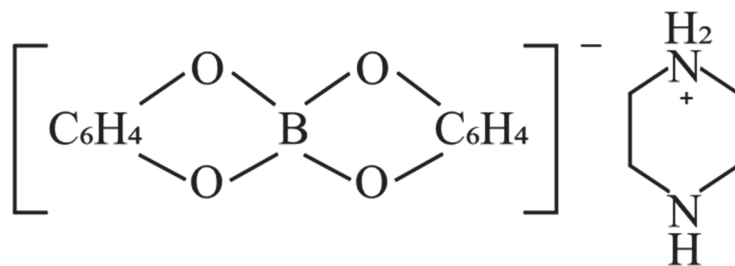


Рисунок 1 – Формула бис(пирокатехин)бората пиперазина

Получение комплексного соединения бис(пирокатехин)бората пиперазина (БПБП) проводили следующим образом: в горячий прозрачный раствор 3,2 г (0,05 г-моль) борной кислоты и 11 г (0,1 г-моль) пирокатехина в 100 мл воды, находящийся в колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, вносили при перемешивании 0,05 г-моль пиперазина в 30 мл воды. При интенсивном перемешивании смесь кипятили в течение 20-30 мин. Образовавшееся масло обрабатывали эфиром, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из хлороформа. Температура плавления полученного соединения БПБП 183-184 °С. Выход 78%.

Результаты элементного анализа:

найдено, %: С 61,01; Н 6,03; N 8,87; В 3,49;

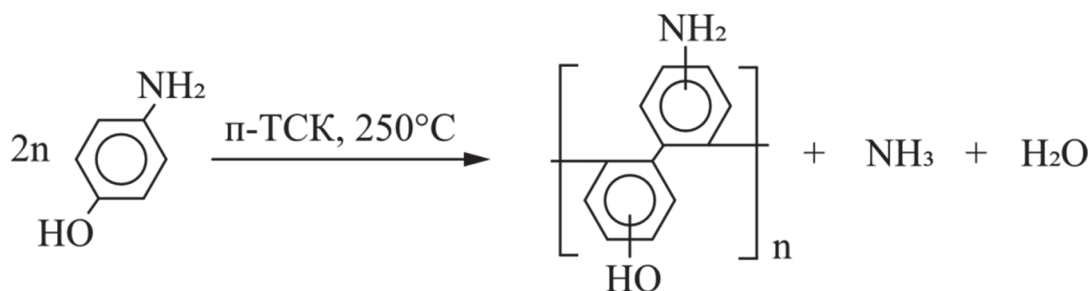
вычислено, %: С 61,11; Н 6,09; N 8,82; В 3,45 соответствовали формуле соединения $C_{16}H_{19}O_4N_2B$.

Результаты исследований термических и деформационно-прочностных свойств полученных пленок полиимидов без катализатора и в присутствии БПБП показали, что синтезированный нетоксичный катализатор БПБП, получаемый простым одностадийным способом из доступных реагентов, работает в узких пределах концентраций: при содержании его в количестве 0,5% от массы ПАК не происходит увеличение степени имидизации ПАК, а добавка БПБП в количестве более 5% вызывает образование нерастворимого структурированного осадка полимера. Введение добавки БПБП в форполимер в пределах 1-5% от массы ПАК приводит к протеканию процесса низкотемпературной химической имидизации ПАК за 5-15 мин при температуре 20 °С. При этом степень имидизации составляет 58-68%. Кроме этого, повышается термостойкость получаемого полиимида: температура 5-ной потери массы образцов пленок увеличивается с введением борорганического соединения на 35 °С, а 10-ной потери массы – на 50 °С по сравнению с образцами полиимидных пленок, не содержащих БПБП. Введение в ПАК добавок БПБП в количестве

1-5 мас. % практически не изменяет прочностные свойства полиимидных пленок, сохраняя их на уровне 110-115 Н/м², при относительном удлинении при разрыве 20 %.

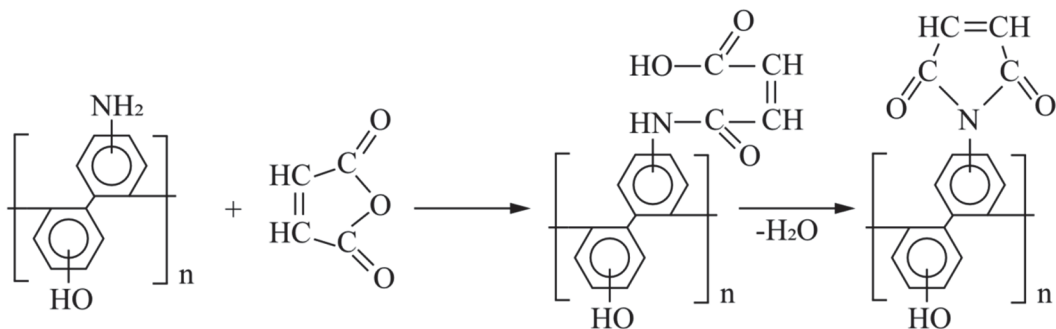
Таким образом, применение бис(пирокатехин)борат пиперазина в качестве катализатора имидизации полиамидокислоты позволяет существенно сократить время проведения процесса химической имидизации с 20 часов при температуре 20 °С до 5-15 минут, тем самым значительно упростить процесс химической имидизации и повысить термостойкость получаемых полиимидных материалов, при сохранении деформационно-прочностных свойств пленок на их основе.

Важно, что каталитическое действие БПБП проявляется и в процессе химической имидизации амидокислот олигогидроксиаминофениленов, которые получали трехстадийным способом. На первой стадии синтезировали олигогидроксиаминофенилен из п-аминофенола в расплаве в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты по схеме:



следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружал свежее-перекристаллизованный п-аминофенол, 7 мас. % от его количества п-толуолсульфокислоты. Реакцию проводили в расплаве при 250°C в течение 6 часов в токе инертного газа. Полученный олигомер выделяли из реакционной массы экстракцией ДМФА с последующим переосаждением в диэтиловый эфир, многократно промывали 10 %-ным водным раствором аммиака, затем дистиллированной водой для окончательного удаления непрореагировавшего п-аминофенола. Полученный олигомерный продукт в виде порошка черного цвета выдерживали в вакууме в сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. Выход олигомера составлял 75-80 %.

На второй стадии осуществляли взаимодействие олигогидроксиаминофенилена с малеиновым ангидридом с получением соответствующей олигоамидокислоты, которую на третьей стадии подвергали последующей химической циклодегидратации:



Для этого синтезированный на первой стадии процесса олигогидроксиаминофенилен растворяли в ДМФА до получения 10 %-ного раствора. Затем при перемешивании прибавляли к раствору расчетное количество малеинового ангидрида, реакцию проводили в течение не менее 2 часов при охлаждении до 10-15°C. К образовавшемуся раствору приливали имидизирующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и катализатора БПБП. Продолжительность имидизации при комнатной температуре 5-6 часов. По завершении имидизации реакционную смесь осаждали в дистиллированную воду, многократно промывали, отфильтровывали и сушили в вакууме при температуре 100 °С. Продолжительность имидизации сокращалась почти вдвое по сравнению с известным методом получения олигогидросималеимидофенилена [2, 3].

Литература

1. Грачек В.И., Лукашик А.Н. ЖПХ. – 2006. – Т.79. – № 5. – С. 830-834;
2. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э.Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н.Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.
3. Синтез и свойства олигомерных аминоксифениленов / Я.М. Паушкин [и др.] // Доклады АН БССР. – 1974. – Т. 18, № 6. – С. 530–533.

УДК 665.775.4

Степанович Ю. А., Шрубок А. О.

(Белорусский государственный технологический университет)

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ ХРАНЕНИИ

Введение различных полимеров в нефтяные битумы позволяет придать вяжущим улучшенные прочностные свойства и увеличить их срок службы. Однако такие полимерно-битумные гетерофазные