На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПА. В температурной области 200-450 К на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры наблюдаются два максимума. По-видимому, первый, менее интенсивный размытый максимум наблюдающийся в температурной области 240-300 К, связан с процессом β-релаксации и обусловлен подвижностью боковых аллильных групп. Второй, более интенсивный высокотемпературный максимум на этой зависимости связан с размораживанием сегментальной подвижности макромолекул. Релаксационная природа этого перехода подтверждается возрастанием величины диэлектрической проницаемости, что обусловлено увеличением числа диполей, участвующих в данном релаксационном процессе и облегчением ориентационной дипольной поляризации.

Пленочные материалы на основе ПА имели высокую устойчивость к агрессивным средам и обладали хорошими механическими свойствами.

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки технологий и техники» (15-20 марта 2004г)

Ароилен-бис-(нафталевые ангидриды), содержащие структурные элементы, определяющие растворимость полигетероариленов на их основе

Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л.
Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия

Разработка на основе бис-(нафталевых ангидридов) полигетероариленов, характеризующихся удовлетворительной перерабатываемостью в изделия, является важной и актуальной задачей химии термостойких полимеров. Одним из наиболее распространенных путей улучшения перерабатываемости полигетероариленов является сообщение им растворимости в органических растворителях. Основными путями решения этой задачи представляются:

а) введение в их молекулы «шарнирных» связей, максимально облегчающих вращение отдельных фрагментов макромолекул относительно других фрагментов;

б) введение в молекулы диангидридов объемных заместителей.

Эти подходы и их комбинации были использованы нами при разработке новых бис-(нафталевых ангидридов).

Анализ литературных данных показал, что аценафтен легко вступает в реакции конденсации с различными органическими соединениями. Поэтому в поисках путей синтеза бис-(нафталевых ангидридов), содержащих повышенное количество «мостиковых» групп на основе доступного сырья в рамках данной работы был осуществлен синтез ароилен-бис-(нафталевых ангидридов) на основе аценафтена и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот.

Метод получения бис-(нафталевых ангидридов) представляет собой трехстадийный процесс. На первой стадии из аценафтена и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот получали бис-аценафтилы, которые затем окисляли до бис-(нафталевых кислот), а последние дегидратировали в целевые ангидриды.

Реакции конденсации аценафтена с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот проводили в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса: хлорного железа, хлористого цинка, хлористого алюминия – в количестве 1-5% от веса дихлорангидридов.

При использовании первых двух катализаторов выходы целевых бис-аценафтилов 40-65%. Применение в реакциях конденсации хлористого алюминия позволило увеличить выходы бис-аценафтилов до 88-95%.

Оказалось, что выход бис-аценафтилов зависит существенно от порядка прибавления реагентов в процессе реакции. Обычно ацилирующий агент постепенно добавляют к смеси ароматического углеводорода и катализатора. При такой очередности полученные бис-аценафтилы, загрязнены продуктами осмоления исходного аценафтена. Этого удается избежать, прибавляя раствор аценафтена к смеси хлористого алюминия, дихлорангидрида и растворителя.

Выбор растворителя ограничен тем, что многие органические растворители реагируют с катализаторами. Лучшие результаты получены при использовании в качестве реакционной среды тетрахлорэтана. Реакцию конденсации проводили при 0-5°С затем реакционную массу нагревали до 60-70°С и выдерживали при этой температуре в течение 4 часов.

Методы, описанные для окисления аценафтена и его производных разнообразны.

Наиболее эффективными из известных способов оказались окисление кислородом воздуха и перманганатом калия в пиридине.

Полученные в результате окисления продукты практически представляют собой бис-(нафталевые ангидриды), а не бис-(нафталевые кислоты), как можно было бы ожидать. Это объясняется легкостью замыкания шестичленного ангидридного цикла. Уже при температуре около 30°С нафталевая кислота начинает превращаться в нафталевый ангидрид и при 100°С этот процесс полностью завершается.

Строение полученных ароилен-бис-(нафталевых ангидридов) подтверждены данными элементного и ИК-спектрального анализов.

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки технологий и техники» (15-20 марта 2004г)