

На правах рукописи

Потоцкая Инна Владимировна

**Синтез полиимидов в
сверхкритическом диоксиде углерода**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2006 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом
университете им. Д.И. Менделеева и институте элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
ст. н. с.
Саид-Галиев Эрнест Ефимович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Васнев Валерий Александрович

доктор химических наук,
профессор
Гроздов Александр Григорьевич

Ведущая организация:

Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии
наук

Защита состоится «__» _____ 2006 г. в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом
университете им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ
имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Клабукова Л.Ф.

2006А
73 19

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современной химии, в том числе полимерной, все более актуальным становится создание экологически чистых технологий, позволяющих получать соединения с заданным комплексом физико-химических свойств без использования токсичных растворителей и многостадийных процессов их регенерации. Такой технологией является использование в синтезе и модификации полимеров сверхкритического диоксида углерода: он легкодоступен, нетоксичен, не горюч и имеет низкие критические параметры. Синтез полимеров в сверхкритическом CO_2 это – одно из интенсивно развивающихся направлений «зеленой химии».

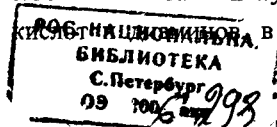
Проведенный анализ литературных данных показал, что полимеризационные процессы синтеза полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода широко исследованы. В то же время, известно только несколько поликонденсационных полимеров синтезированных в такой реакционной среде: поликарбонат, полиэтилентерефталат и полиамид; при этом молекулярные массы таких полимеров обычно невелики.

Способность диоксида углерода в присутствии воды образовывать угольную кислоту - которая может участвовать в синтезе полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов не только как реакционная среда, но и как катализатор - позволяет рассчитывать на успешное использование CO_2 в синтезе высокомолекулярных полиимидов. Немаловажным представляется и то, что синтез полиимидов в сверхкритическом CO_2 должен приводить к полимерам высокой степени чистоты, трудно достижимой при использовании обычных органических сред. Это особо актуально для последующего применения полученных полиимидов в микроэлектронике, медицине и др.

Малая изученность поликонденсационных процессов в сверхкритическом CO_2 и все перечисленное выше делает выбранное направление исследований актуальным как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель работы

Разработка эффективного одностадийного способа получения полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот в среде



сверхкритического диоксида углерода. Исследование на примере полиимидов закономерностей поликонденсации в сверхкритическом диоксиде углерода.

Научная новизна

Впервые в сверхкритическом CO_2 одностадийной поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов получены полиимиды с высокой молекулярной массой и количественным выходом.

Изучены основные закономерности образования полиимидов одностадийной поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в сверхкритическом диоксиде углерода, позволившие определить оптимальные условия получения высокомолекулярных полиимидов.

Показано, что растворимость мономеров в сверхкритическом диоксиде углерода не является необходимым условием для получения полиимидов с высокой молекулярной массой.

Установлено, что диоксид углерода в присутствии следовых количеств воды выступает в синтезе полиимидов как бифункциональный катализатор, участвующий в образовании промежуточного циклического комплекса.

Практическое значение работы

В ходе изучения закономерностей и особенностей синтеза полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода, показана применимость и преимущество CO_2 в качестве новой каталитически активной реакционной среды. Полученные экспериментальные данные, а также предложенный подход и разработанный способ синтеза обладает патентоспособностью и может быть положен в основу создания экологически чистой технологии получения полиимидов с заданным комплексом свойств.

Апробация работы

Основные положения и результаты были представлены на всероссийской конференции с международным участием (Улан-Удэ, 2002), конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Тверь, 2003), на 6-й международной конференции по сверхкритическим средам (Версаль, 2003), 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004), на конференции «Современные направления в элементоорганической и полимерной химии» (Москва, 2004), на 1-й Международной научно-практической конференции «Сверхкритические технологии – инновационный потенциал России» (Ростов-

на-Дону, 2004), на «Европейском полимерном конгрессе» (Москва, 2005). Отдельные части работы были представлены на 50^м конкурсе научных работ ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва, 2006) работа отмечена первой премией.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 статьи, 7 тезисов докладов на научных конференциях, получен 1 Патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 109 страницах, содержит 19 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 139 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

В литературном обзоре дано определение сверхкритических сред, приведены основные представители таких сред, прежде всего сверхкритический диоксид углерода, рассмотрены их физические и химические свойства, преимущества и ограничения. Проанализировано использование сверхкритического CO₂ в качестве реакционной среды и мономера в синтезе полимеров, главным образом, поликонденсационного типа. Приведены также данные по новым методам синтеза полиимидов и их применению. Сформулированы основные нерешенные проблемы и определены конкретные задачи диссертационной работы.

2. Экспериментальная часть

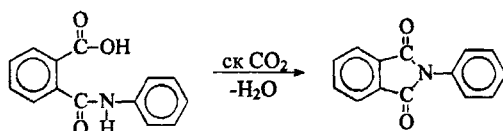
В экспериментальной части описаны экспериментальная установка, процессы очистки исходных соединений, методики циклизации модельного соединения и поликонденсации диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот в среде сверхкритического диоксида углерода и физико-химические методы исследования, используемые в работе.

3. Обсуждение результатов

3.1. Модельная реакция циклизации амидокислот

Отсутствие к началу настоящей работы сведений о синтезе полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода предопределило необходимость

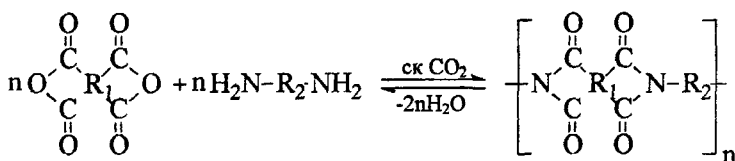
первоначальной оценки применимости такой среды в этом процессе. Была изучена модельная реакция образования N-фенилфталимида циклодегидратацией фталаниловой кислоты (о-карбоксибензанилида):



Установлено, что за 6 часов при температуре 180 °С и давлении CO₂ 32 МПа образуется с количественным выходом N-фенилфталимид. Его строение подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Температура плавления полученного N-фенилфталимида без дополнительной очистки перекристаллизацией составляет 209-210 °С, что хорошо согласуется с лит. данными. Таким образом, показано, что сверхкритический диоксид углерода применим в качестве реакционной среды в реакции внутримолекулярной циклизации о-карбоксиамидов.

3.2. Исследование закономерностей образования полиимида на основе 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевого ангидрида) и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена

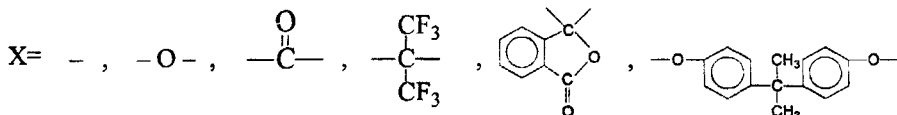
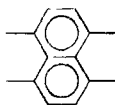
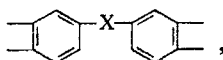
Показав применимость сверхкритического диоксида углерода в циклизации о-карбоксиамидов, мы перешли к оценке возможности использования такой среды в поликонденсации – синтезе полиимидов.

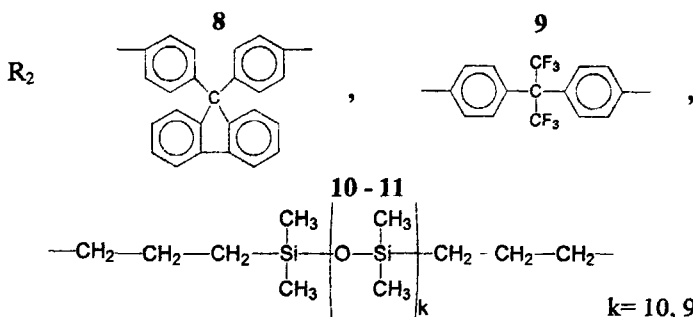


1 - 6

7

где R₁





Прежде чем перейти к изучению собственно процесса полимерообразования определенный интерес представляло изучение фазового состояния реакционной системы и ее компонентов. Для этого первоначально была исследована растворимость мономеров в среде сверхкритического диоксида углерода. Как видно из табл. 1, 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен (**диамин АФ**) лишь набухает в сверхкритическом CO_2 , а диамины, содержащие гексафторизопропилиденовую группу или силоксановый фрагмент, растворимы в нем. Все апробированные диангидриды тетракарбоновых кислот не растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода.

Таблица 1

**Поведение диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в среде
сверхкритического диоксида углерода**

Мономеры	Диангидрид							Диамин			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 ²	10 ³	11 ³
Растворимость	Нр	Нр	Нр	Нр	Пр	Нр	Нр	Наб	Р	Р	Р

¹ Растворимость всех мономеров оценивали визуально, наблюдая за поведением образцов в сверхкритическом CO_2 при постоянном давлении 32 МПа и различных температурах
 Р – растворим, Нр – нерастворим, Наб – набухает

² Растворим при 32 МПа и 180 °С.

³ Растворим при 32 МПа и 130 °С.

Исследование закономерностей образования полиимидов одностадийным методом в среде сверхкритического CO_2 проводили на примере поликонденсации эквимолекулярных количеств 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевого ангидрида) (диангидрид **А**) и диамина **АФ**. Степень завершенности реакции поликонденсации контролировали методом ИК-спектроскопии, молекулярную массу образующихся полимеров оценивали по $\eta_{\text{лог}}$.

Установлено, что за 6 часов в статическом режиме (CO_2 подавали один раз в начале опыта и удаляли только по окончании эксперимента) при 180 °С, 32 МПа и постоянном перемешивании образуется полиимид с выходом 92 % и логарифмической вязкостью 0,2 дЛ/г.

С целью определения оптимальных условий синтеза полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода исследовали влияние следующих факторов: давление CO_2 , продолжительность реакции, концентрация мономеров, температура и др. В качестве критериев оценки были выбраны молекулярная масса и выход полиимида.

Установлено, что при давлениях CO_2 от 8 до 25 МПа молекулярный вес полиимида практически не меняется и только при давлениях выше 25 МПа он начинает возрастать. При 180 °С и 25 МПа диангидрид А переходит в расплав, в результате чего ослабевают диффузионные ограничения, связанные с твердофазностью процесса, что и обуславливает рост ММ. Так, наилучшие результаты (высокая ММ и выход) достигнуты при давлениях сверхкритического CO_2 32 - 40 МПа. Выход полиимидов во всех случаях колеблется в пределах 90-99% от расчетного.

Влияние продолжительности полициклизации на ММ и выход полиимида было исследовано при температуре 180 °С и давлении CO_2 32 МПа. По мере увеличения продолжительности реакции наблюдается постепенное возрастание ММ до определенного предела, после чего она практически не меняется. Оптимальное время реакции составляет 3 часа.

Определено, что при синтезе полиимидов в среде сверхкритического CO_2 существенное влияние на молекулярную массу оказывает концентрация мономеров. Так, увеличение концентрации с 0,1 до 0,4 моль/л приводит к повышению скорости реакции и росту молекулярной массы полиимида. При дальнейшем увеличении концентрации от 0,4 до 0,6 моль/л затрудняется перемешивание, что уменьшает вероятность взаимодействия функциональных групп и приводит к снижению ММ полиимида. Таким образом, оптимальная концентрация мономеров составляет 0,4 моль/л. Выход во всех случаях приближается к количественному и мало зависит от концентрации мономеров.

Известно, что одностадийная поликонденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в органических растворителях имеет обратимый характер и, следовательно, для получения высокомолекулярного

полиимида необходимо как можно более полное удаление образующейся при поликонденсации воды из сферы реакции. Для определения влияния данного фактора на синтез в сверхкритическом CO_2 изучены различные варианты проведения процесса, а именно: синтез полиимидов в статическом, проточном и комбинированном режимах (табл. 2). Как видно из таблицы, $\eta_{\text{лог}}$ полиимидов, синтезированных в проточном и статическом режимах, практически совпадает. Это обусловлено тем, что при использовании проточного режима часть исходных веществ уносится из сферы реакции, что приводит к нарушению их стехиометрического соотношения, о чем, в частности, свидетельствует и пониженный выход полиимида при таком варианте синтеза. Поэтому использование проточного режима с самого начала реакции нецелесообразно. Имеет смысл использовать комбинированный режим, в котором на первом этапе реакция будет проходить в статическом режиме, а на втором в проточном. ММ полиимида полученного в комбинированном режиме гораздо выше, чем ММ полиимида, полученного в статическом или проточном режиме, а выход практически совпадает с достигаемым при статическом варианте (табл. 2).

Таблица 2

Влияние режима проведения поликонденсации диамина АФ и диангидрида А
на $\eta_{\text{лог}}$ и выход полиимида

Режим	Время, час	$\eta_{\text{лог}}$, дл/г	Выход, %
Статический*	5	0,28	86
Проточный**	5	0,27	80
Комбинированный***	(1,5 статический 3,5 проточный)	0,39	85

* - Диоксид углерода подавали один раз в начале опыта и удаляли только в конце эксперимента.

** - Диоксид углерода непрерывно продували через реактор на протяжении всего эксперимента.

*** - Начальную стадию проводили в статическом режиме, а завершающую в проточном

Изучение влияния температуры реакции в сверхкритическом диоксиде углерода на ММ образующегося полиимида показало, что как в статическом, так и в проточном режиме в интервале от 80 до 150 °С логарифмическая вязкость мало зависит от температуры, однако начиная со 160 и до 200 °С с повышением температуры имеет место значительный рост $\eta_{\text{лог}}$ (~2 раза) и

максимальное значение $\eta_{\text{лог}}$ достигается при температуре 200 °С (рис. 1).

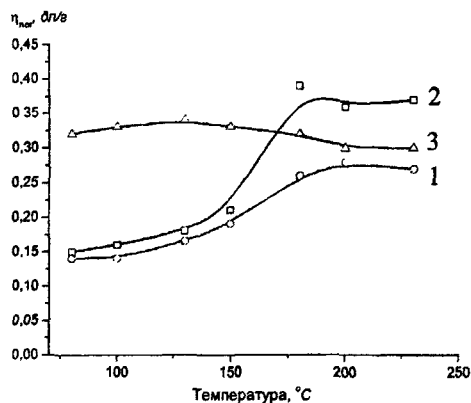


Рис. 1. Влияние температуры на логарифмическую вязкость полиимида диамина АФ и диангидрида А при синтезе в статическом (1, 3) и комбинированном (2) режимах. (1, 2) – высокочистый CO_2 степень чистоты 99,998%, объемная доля влаги 0,001%, (3) – технический CO_2 степень чистоты 99%, объемная доля влаги 0,3%.

В ходе исследования было установлено, что диангидрид А в сверхкритическом CO_2 при давлении 32 МПа характеризуется значительной депрессией температуры плавления и начинает плавиться уже при 135 °С, что намного ниже его $T_{\text{пл}}$ в обычных условиях (184 - 186 °С). Исходя из этого факта, можно предположить, что при температурах выше 135 °С поликонденсация с участием диангидрида А будет протекать уже не в твердой фазе, а в расплаве, что способствует устранению диффузионных затруднений и, как следствие, увеличению ММ полимера (рис. 1).

Интересно, что при поликонденсации в техническом CO_2 и статическом режиме (рис. 1), в широком интервале температур образуется полиимид с достаточно высокой ММ. Это объясняется тем, что в присутствии воды CO_2 выступает в синтезе полиимидов в качестве активной реакционной среды в результате чего, даже при относительно низких температурах образуется полимер.

3.3. Активирующее влияние CO_2 в синтезе полиимидов

При исследовании одностадийной полициклизации диамина АФ и диангидрида А в среде сверхкритического CO_2 было установлено, что реакция

существенно ускоряется в присутствии воды. Для подтверждения предположения о способности CO_2 активировать реакцию образования полиимидов были проведены сравнительные эксперименты в присутствии бензойной кислоты. Добавление бензойной кислоты, по сравнению с синтезом в чистом CO_2 , не приводит к сколько-нибудь значительному изменению молекулярной массы и выхода полиимида. Увеличение концентрации бензойной кислоты до 2,5 моль/моль мономера также не влияет на ММ и выход полиимида.

Полученные данные о синтезе полиимидов в присутствии бензойной кислоты и без нее, свидетельствуют в пользу того, что CO_2 и бензойная кислота, в данном случае, обладают близкой каталитической силой. Диоксид углерода образует слабую угольную кислоту, константа диссоциации которой равняется $1,32 \times 10^{-4}$, что ненамного отличается от константы диссоциации бензойной кислоты ($6,27 \times 10^{-5}$).

При исследовании влияния CO_2 на поликонденсацию диамина АФ и диангидрида А в традиционных органических растворителях, использующихся в одностадийном синтезе полиимидов, например, *м*-крезоле, было установлено, что барботирование CO_2 через реакционный раствор (при 180 °С в течение 8 часов) приводит к повышению ММ и выхода полиимида по сравнению с полимером, получаемым в атмосфере аргона:

Среда	<i>м</i> -крезол + аргон	<i>м</i> -крезол + CO_2
$\eta_{\text{лог}}$, дл/г	0,42	0,54
Выход, %	80	94

Сопоставление ИК-спектров полиимидов, синтезированных в *м*-крезоле при пропускании аргона и CO_2 , показало что в полимере, полученном с барботажем CO_2 , отсутствуют нециклизованные фрагменты, в то время как в спектре полимера, полученного при пропускании аргона, наряду с имидными циклами содержится определенное количество *о*-карбоксиамидных фрагментов.

Было изучено также влияние содержания воды в таком процессе. При этом использовали высокочистый CO_2 с добавлением различных количеств воды. При исследовании влияния содержания воды в CO_2 на ММ полиимида, образующегося при полициклизации диамина АФ и диангидрида А в течение 3 часов при 130 °С и 32 МПа, было обнаружено, что эта зависимость имеет

экстремальный характер с максимумом при концентрации воды в CO_2 0,3-1 моль/моль диамина (диангидрида) (рис. 2).

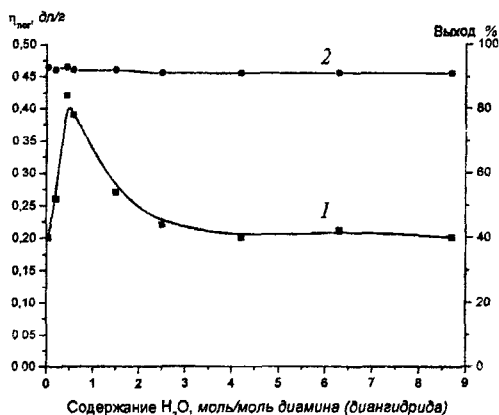
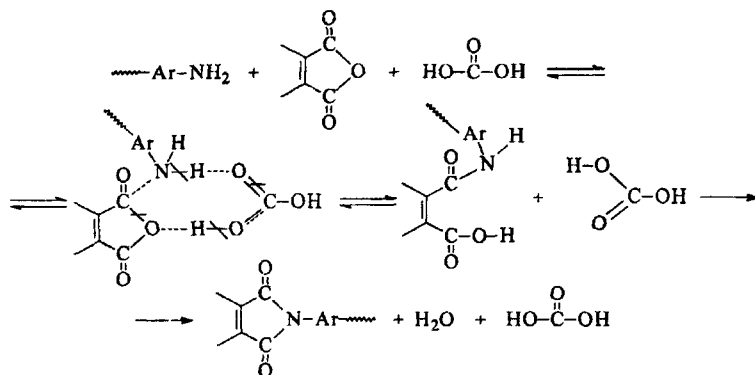


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{лог}}$ (1) и выхода (2) полиимида диамина АФ и диангидрида А от содержания воды в реакционной системе.

Такая зависимость объясняется обратимым характером полициклизации и/или необратимым в условиях реакции гидролизом ангидридных групп водой в реакционной системе.

Таким образом, ускорение реакции диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами под влиянием угольной кислоты может быть связано с действием ее как бифункционального катализатора, участвующего в образовании промежуточного циклического комплекса^{1,2}.



¹ Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. // Успехи химии 1978 Т. 47 № 5 С. 777

² Выгодский Я. С., Дис. на соискание уч. ст. д-ра хим. наук ИНЭОС АН СССР, Москва, 1980

В данном случае функция угольной кислоты как катализатора сводится к облегчению раскрытия устойчивых ангидридных циклов и сдвигу равновесия в сторону образования амидной связи.

В результате, нами продемонстрирована не только возможность применения диоксида углерода в синтезе полиимидов в качестве альтернативы традиционным органическим реакционным средам, но и активирующее влияние CO_2 на одностадийную высокотемпературную полициклоконденсацию в высококипящих органических растворителях.

Полиимид с наиболее высокой молекулярной массой ($M_w=28500$, определена методом светорассеяния) и с количественным выходом был получен поликонденсацией в техническом CO_2 , в комбинированном режиме без введения дополнительного катализатора при 130 °С (что существенно ниже температуры одностадийного некаталитического процесса), давлении 32 МПа и концентрации мономеров 0,4 моль/л.

3.4. Синтез фторсодержащих полиимидов.

Эффективное использование сверхкритического диоксида углерода в синтезе полиимидов на основе нерастворимых мономеров позволяло рассчитывать на еще более успешное применение такой новой реакционной среды в поликонденсации с участием мономеров содержащих фторированные фрагменты, так как известно, что многие фторсодержащие органические соединения и полимеры хорошо растворимы в сверхкритическом CO_2 .

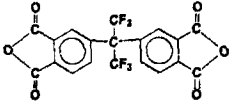
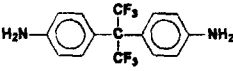
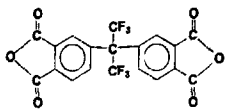
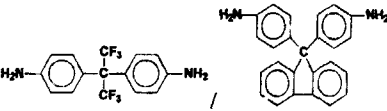
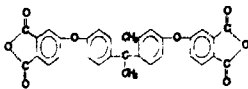
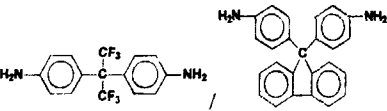
Исследование закономерностей образования полиимида из растворимого в сверхкритическом диоксиде углерода 4,4'-диаминодифенил-2,2-гексафторпропана и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана-2 показало, что в этом случае подобно синтезу полиимидов на основе нерастворимых в CO_2 диангидрида А и диамина АФ, имеют место аналогичные зависимости молекулярной массы и выхода от параметров поликонденсации (температуры, давления, продолжительности и режима синтеза).

Были синтезированы фторсодержащие полиимиды и сополиимиды, при этом в качестве сомономера использовали кардовый диамин АФ (табл. 3). Полученные полиимиды по ММ превосходят поликонденсационные полимеры, синтезированные в сверхкритическом диоксиде углерода (поликарбонат,

полиэтилентерефталат и полиамид).

Таблица 3

Фторсодержащие полиимиды, полученные в сверхкритическом диоксиде углерода

Диангидрид	Диамин	$\eta_{\text{вн}},^* \text{ дЛ/г}$
		0,43 ($M_w=29000$)**
	 (молярное соотношение 0,2:0,8)	0,32 ($M_w=12400$)**
	 (молярное соотношение 0,2:0,8)	0,56 ($M_w=41500$)**

* В N-метил-2-пирролидоне при концентрации раствора 0,05 г на 10 мл.

** Молекулярная масса определена методом гель-проникающей хроматографии.

3.5. Синтез кремнийсодержащих полиимидов

Был синтезирован ряд полиимидов на основе кремнийсодержащих диаминов – α,ω -бис(аминопропил)диметилсилоксанов, различающихся длиной силоксанового фрагмента, и диангидридов различных тетракарбоновых кислот.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в отличие от алифатических диаминов, близкие им по основности кремнийсодержащие диамины не образуют карбаматы с диоксидом углерода.

Результаты, полученные при исследовании влияния мольного соотношения мономеров на поликонденсацию диангидрида А и кремнийсодержащего диамина, показывают, что как и при поликонденсации в традиционных условиях наилучшие результаты достигаются при эквимолекулярном соотношении мономеров, что также может свидетельствовать об отсутствии побочного взаимодействия силоксаносодержащего диамина с CO_2 которое может приводить к образованию карбаматов. Избыток (0,1 моль) как одного, так и другого

мономера влечет за собой уменьшение молекулярной массы, особенно заметное при использовании избытка аминного компонента.

Интересно отметить, что в отсутствие катализатора при синтезе аналогичного кремнийсодержащего полиимида в *m*-крезоле при температуре 180 °С, в атмосфере аргона полиимид практически не образуется.

Найденный оптимальный режим получения высокомолекулярных кремнийсодержащих полиимидов позволил синтезировать ряд полиимидов на основе различных диангидридов тетракарбоновых кислот с логарифмической вязкостью 0,20 – 0,99 дл/г.

Строение полиимидов подтверждено элементным анализом и ИК-спектроскопией. Все полученные в сверхкритическом диоксиде углерода, силоксансодержащие полиимиды хорошо растворяются в органических растворителях, таких как хлороформ, ТГФ, N-метил-2-пирролидон.

Наиболее высокомолекулярный кремнийсодержащий полиимид ($M_w = 350000$, определена методом светорассеяния) получен с использованием диамина, содержащего 99 силоксановых звеньев.

3.6. Свойства полиимидов.

Термостойкость. Показано, что ароматические полиимиды, полученные в среде сверхкритического диоксида углерода, характеризуются высокой термостойкостью, которая практически совпадает с соответствующей характеристикой для аналогичных полиимидов, полученных в традиционных реакционных средах. Наиболее термически стойкими, из полученных нами в среде сверхкритического диоксида углерода полиимидов, являются полиимиды на основе диангидрида А и диамина АФ, у которых начало уменьшения массы на воздухе, наблюдается при 500 – 510 °С. Более низкой термостойкостью характеризуются полиимиды, полученные на основе кремнийсодержащих диаминов, у которых начало уменьшения массы на воздухе наблюдается при температуре 375 – 400 °С, что обусловлено первоначальным разложением алкиленового фрагмента диамина.

Теплостойкость. Среди полиимидов, синтезированных нами в среде сверхкритического диоксида углерода, имеются полимеры с “умеренными” T_g (на основе диангидрида А) и есть полиимиды с очень низкой температурой стеклования (0 °С) на основе кремнийсодержащих диаминов, что весьма

необычно для полиимидов.

Механические свойства пленок. Прочностные показатели пленок полученных нами полиимидов, лежат в пределах от 3 до 70 МПа (разрывная прочность), а наибольшими разрывными удлинениями до 800 % характеризуются полиимиды с силоксановыми фрагментами в цепи, что обычно для полиорганосилоксанов, но совершенно нетипично для полиимидов.

В целом, следует отметить, что полиимиды, полученные в сверхкритическом CO_2 , по своим свойствам не уступают полимерам, синтезируемым по традиционным методикам, но возможность их образования в отсутствие органических растворителей позволяет рекомендовать их для использования в микроэлектронике, где важным обстоятельством наряду с чистотой является также пониженная диэлектрическая постоянная (ϵ) кремнийсодержащих полиимидов ($< 3,0$).

Совместные исследования. Определение молекулярных масс полимеров методом светорассеяния проведены к.х.н. Л.В. Дубровиной (лаборатория физической химии полимеров ИНЭОС РАН). Физико-механические испытания пленок выполнены В.В. Казанцевой (лаборатория полимерных материалов ИНЭОС РАН). Термогравиметрические исследования полимеров проведены к.х.н. М.И. Бузиным (лаборатория физики полимеров ИНЭОС РАН). Измерение диэлектрической проницаемости пленочных образцов выполнены д.х.н., проф. А.А. Аскадским (лаборатория полимерных материалов ИНЭОС РАН).

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность использования сверхкритического диоксида углерода в качестве экологически чистой реакционной среды при синтезе полиимидов поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Показаны преимущества сверхкритического диоксида углерода в качестве эффективной альтернативы традиционным органическим растворителям.
2. Изучены основные закономерности образования полиимидов одностадийной полициклоконденсацией в сверхкритическом диоксиде углерода (растворимость мономеров и фазовое состояние системы, влияние температуры, давления CO_2 , продолжительности реакции и

концентрации реагирующих веществ), позволившие определить оптимальные условия получения высокомолекулярных полиимидов с практически количественным выходом.

3. Показано, что растворимость мономеров в сверхкритическом CO_2 не является необходимым условием для получения полиимидов с высоким молекулярным весом.
4. Установлено, что диоксид углерода в присутствии следовых количеств воды, активирует синтез полиимидов, облегчая раскрытие ангидридных циклов и сдвигая равновесие поликонденсации в сторону образования полиимидов.
5. Методом одностадийной полициклоконденсации, запатентованном в РФ, впервые в сверхкритическом диоксиде углерода синтезированы высокомолекулярные силоксансодержащие полиимиды.
6. Изучены молекулярновесовые, механические, термические и диэлектрические свойства полиимидов полученных в сверхкритическом диоксиде углерода и показано, что они обладают пленкообразующими свойствами, высокой степенью чистоты, а кремнийсодержащие полиимиды характеризуются пониженной диэлектрической постоянной (ϵ) < 3,0, что позволяет рекомендовать их для использования в микроэлектронике.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Хохлов А.Р., Потоцкая И.В., Киреев В.В., Галлямов М.О., Schaumburg K.. Первый экологически чистый синтез полиимидов // Всероссийская конференция «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» 20–27 августа 2002 года, Улан-Удэ, С. 136.
2. Said-Galiyev E.E., Vygodskii Y.S., Nikitin L.N., Vinokur R.A., Gallyamov M.O., Pototskaya I.V., Kireev V.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K.. Synthesis of polyimides in supercritical carbon dioxide // J. of Supercritical Fluids 27 (2003) 121-130.
3. Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Хохлов

- А.Р., Потоцкая И.В., Киреев В.В., Schaumburg K.. Синтез полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода // Высокомолек. соед. А 2004 Т.46. №4. С. 634-638.
4. Саид-Галиев Э.Е., Потоцкая И.В., Выгодский Я.С.. Сверхкритический диоксид углерода и полимеры // Высокомолек. соед. А 2004 Т.46. № 12. С. 2124-2139 (обзор).
5. Vygodskii Ya.S., Said-Galiyev E.E., Nikitin L.N., Vinokur R.A., Gallyamov M.O., Pototskaya I.V., Kireev V.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. Synthesis of polyimides in supercritical carbon dioxide // Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, v. 2, P. 1357-1362.
6. Потоцкая И.В., Киреев В.В., Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С. Синтез полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода // VII конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров, 2003, с. 43.
7. Потоцкая И.В., Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Киреев В.В. Сверхкритическая двуокись углерода в синтезе полиимидов // Тезисы на III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры - 2004".
8. Pototskaya I.V., Said-Galiyev E.E., Vygodskii Ya.S., Kireev V.V. Synthesis of polyimides in supercritical carbon dioxide // "Modern trends in organoelement and polymer chemistry", Moscow, Russia, may 30-june 4, 2004, P. 71.
9. Потоцкая И.В., Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Киреев В.В., Хохлов А.Р. Лабораторная разработка первого синтеза полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода // I международная научно-практическая конференция: "Сверхкритические технологии - инновационный потенциал России", Ростов-на-Дону, Россия, 28-30 июня, 2004, С. 20.
10. Pototskaya I.V., Vygodskii Ya.S., Said-Galiyev E.E., Nikitin L.N., Khokhlov A.R., Kireev V.V. Peculiarity of polyimides synthesis in supercritical carbon dioxide // "European polymer congress", M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, june 27-july 1, 2005, P. 126.
11. Патент РФ 2270842 Оpubл. 27.02.2006 Выгодский Я.С., Потоцкая И.В., Саид-Галиев Э.Е., Овчинников А.С. «Способ получения силоксансодержащих полиимидов».

Принято к исполнению 21/04/2006
Исполнено 21/04/2006

Заказ №300
Тираж 120 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш, 36
(495) 975-78-56
(495) 747-64-70
www.autoreferat.ru

2006A
7319

- 7319