

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 5

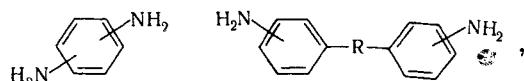
УДК 678.675

**АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЫ
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ БОКОВУЮ ФТАЛИДНУЮ ИЛИ ФТАЛИМИДИНОВУЮ
ГРУППИРОВКУ**

C. V. Виноградова, B. B. Коршак, Я. С. Выгодский

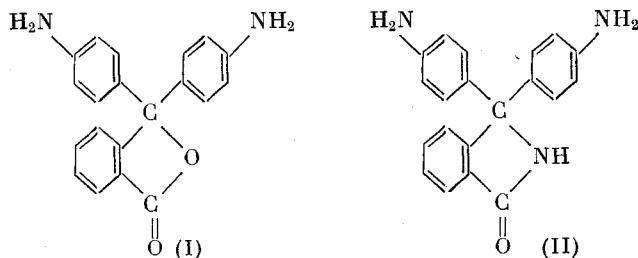
Среди различных классов новых термостойких полимеров, получающихся в результате реакции поликонденсации, пожалуй, наиболее видное место занимают полициклические [1, 2]. Полипирамеллитимидам присущи такие отличные свойства, как высокая термостойкость и термостабильность, прекрасные диэлектрические показатели, сохраняющиеся в широком диапазоне температур, высокая радиационная стойкость и др. [3, 4].

Синтез полипирамеллитимидов, описанных в литературе, был осуществлен на основе ароматических диаминов типа:



где $\text{R} = -\text{O}, \text{S}, \text{CH}_2, \text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Нам представлялось интересным использовать для синтеза полимидов другие ароматические диамины, открывающие возможность их модификации: в частности, получение растворимых ароматических полимидов, придание им дополнительной реакционной способности. В качестве таких исходных диаминов нами были выбраны 3,3-бис-(4-аминофенил)-фталид (анилинфталеин) (I) и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталимидин (имид анилинфталеина) (II):



основываясь на том факте, что синтез полиилилатов на основе бисфенолов, содержащих аналогичные заместители у центрального углеродного атома, например фенолфталеина и его производных, привел к созданию полиилилатов, обладающих ценным комплексом физико-механических свойств [6—7].

Обсуждение результатов

Хорошо известно, что на успешное протекание поликонденсационного процесса большое влияние оказывают условия проведения поликонденсации и соотношение исходных веществ. Для выяснения влияния этих факторов при синтезе полипиromелитимидов из I и II нами было проведено изучение первой стадии взаимодействия указанных диаминов с пиromеллитовым ангидридом (ПМА) в среде диметилформамида и диметилацетамида при различных соотношениях исходных веществ и разной продолжительности реакции.

Поликонденсацию осуществляли непосредственно в вискозиметре Уббелоде при 25°. За протеканием процесса следили по изменению вязкости реакционного раствора.

Оказалось, что наибольшее значение вязкости достигается при эквимолярном соотношении исходных компонентов. По мере увеличения продолжительности реакции наблюдалось возрастание вязкости раствора до определенного предела, после чего она начинала уменьшаться. Как видно из рис. 1, при взаимодействии I с ПМА в растворе в диметилацетамиде вязкость раствора, а следовательно и молекулярный вес образующегося полимера, достигали своего максимального значения после пятичасового проведения реакции при 25°; дальнейшее увеличение продолжительности реакции вызывало уже заметное уменьшение вязкости реакционной смеси. Аналогичная закономерность наблюдалась и при проведении данной реакции в среде диметилформамида.

Рис. 1. Изменение вязкости раствора в процессе взаимодействия I с ПМА при 25° в растворе в диметилацетамиде 12,4%-ной концентрации

Формамида. Так, если максимальная логарифмическая вязкость раствора полимера в этом случае составляла 1,7 dl/g после пятичасового проведения реакции, то спустя 192 часа она уменьшилась до 0,8 dl/g . Вообще же следует отметить, что природа выбранных растворителей не оказывала заметного влияния на скорость протекания реакции. Так, при взаимодействии при 25° I с ПМА в растворах в диметилацетамиде, диметилформамиде и диметилсульфокислоте одинаковой концентрации (12,4%) максимальные значения вязкости достигались через ~5 час. после начала реакции.

Максимальные логарифмические вязкости для полиамидокислоты из I в диметилформамиде, диметилацетамиде и диметилсульфокислоте составляли соответственно 1,7; 1,9 и 1,2 dl/g , а для полиамидокислоты на основе II в тех же растворителях — 1,50; 1,60 и 0,87 dl/g соответственно.

Уменьшение вязкости полиамидокислоты на определенном этапе реакции наблюдалось также Фростом и Баузером [2], Фростом и Кессе [5] в случае взаимодействия ПМА с ароматическими диаминами типа ди-(4-аминофенил)метана. По-видимому, оно связано с деструктивным гидролизом, сходным с гидролизом фталаминовой кислоты, когда гидролиз амидной связи ускоряется во много раз благодаря катализитическому действию карбоксильной группы, находящейся в орто-положении [8]. Значительное уменьшение молекулярного веса наблюдалось нами и при попытке получить полимеры в виде порошков при осаждении их из растворов в указанных растворителях в абсолютные бензол, серный эфир или диктан. Логарифмическая вязкость при этом понижалась от 1,7—1,9 до 0,4—0,6 dl/g . По-видимому, в процессе выделения, промывки и сушки полимеров в вакууме, который обычно осуществлялся за 1—2 дня, гидролиз вызывает значительную деструкцию полимеров.

Из растворов в диметилформамиде и диметилацетамиде полиамидокислоты на основе I и II и ПМА в вакууме на стеклянной подложке нами были получены пленки, хорошо растворимые в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде и смесях этих растворителей с хлороформом, тетрагидрофураном, диоксаном, бензолом и другими хлорированными или ароматическими растворителями.

Процесс циклизации пленок на основе ароматических полиамидокислот представляет определенные трудности с точки зрения нахождения подходящего соотношения между температурным режимом циклизации, временем циклизации и толщиной пленки из-за деструктивного гидролиза за счет влаги окружающей среды и воды, выделяющейся в процессе циклизации. Циклизация полиамидокислот на основе I и II идет достаточно хорошо в вакууме уже при 120° ; при 200° в вакууме при остаточном давлении меньше 1 мм она полностью проходит за 3 часа. В ИК-спектрах поглощения прогретых таким образом полимеров совершенно отсутствуют характеристические полосы поглощения COOH -группы (1720 cm^{-1}); $> \text{NH}$ -группы ($3300, 1680$ и 1540 cm^{-1}), свойственные полиамидокислоте, и появляются интенсивные полосы поглощения имидной группы в области 1710 и 1760 cm^{-1} . Полученные нами полииимида на основе I и II, содержащие громоздкие боковые заместители, остаются растворимыми в таких растворителях, как диметилформамид, диметилацетамид и диметилсульфоксид даже при комнатной температуре, в противоположность ранее описанным нерастворимым в органических растворителях полипиромеллитимидам. Логарифмическая вязкость полипиромеллитимидов I и II в диметилформамиде составляла до $0,4 \text{ дL/g}$. Уменьшение логарифмической вязкости полииимидов по сравнению с нециклизованными полимерами, вероятно, может быть связано, во-первых, со значительным изменением структуры полимеров от полиамидокислоты до полииимида и отсутствием в последней ассоциации с растворителями, и, во-вторых, с возможным гидролизом полиамидокислоты в процессе циклизации.

Нами была также осуществлена циклизация полиамидокислот на основе указанных диаминов химическим путем при помощи смеси уксусного ангидрида и пиридина ($1 : 1$).

Для этого исходные пленки выдерживали в этой смеси в течение суток, затем быстро (в течение 1 мин.) нагревали при 300° в вакууме при остаточном давлении меньше 1 мм.

Полипиромеллитимидам на основе I и II свойственны высокие теплопроводность. Термогравиметрический анализ их (скорость повышения температуры при снятии термограммы составляет $300^\circ \text{ град/час}$ при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$) показал, что у этих полимеров до 450° не наблюдается потери в весе. В качестве примера на рис. 2 приведена термогравиметрическая кривая полииимида на основе II. Данные полииимида не плавятся до 500° ; судя по термомеханической кривой, они не деформируются (нагрузка на образец при снятии термомеханической кривой составляла $0,8 \text{ кГ/см}^2$) до 500° .

Обработка алюминиевой пластиинки растворами полиамидокислот на основе указанных диаминов с последующим прогревом с целью циклизации позволяет получать тонкие покрытия, обладающие хорошей адгезией к алюминию и не разрушающиеся при длительном пребывании в воде.

Как сами исходные диамины, так и полиамидокислоты на их основе оказываются более стойкими к действию света и кислорода воздуха, чем

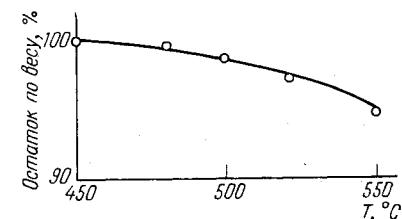
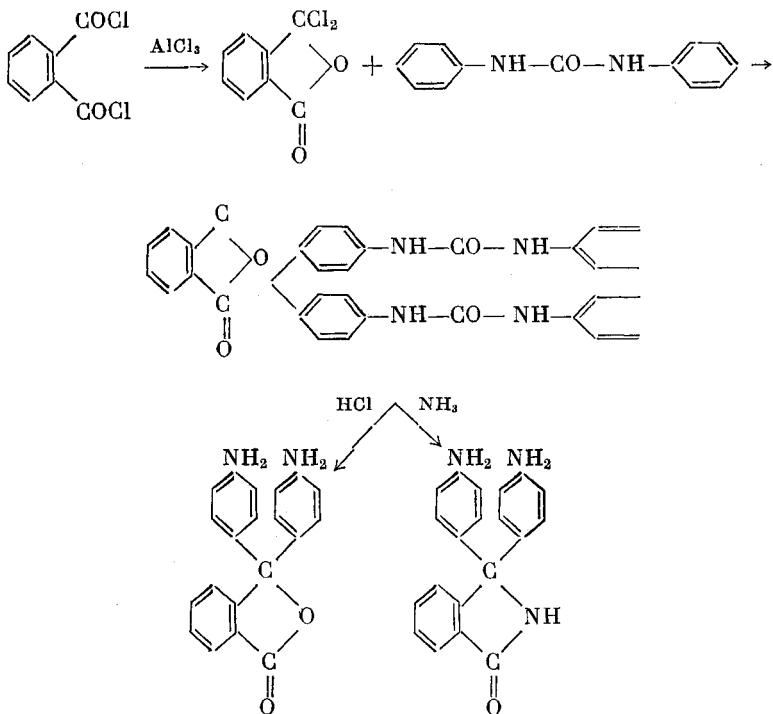


Рис. 2. Термогравиметрический анализ полипиромеллитимида II.
Скорость повышения температуры 300 град/час , вакуум $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$

такие диамины, как *m*- и *n*-фенилендиамины, бензидин или 4,4'-диамино-дифенилоксид. Так, при длительном хранении анилинфталейн не меняет своих свойств, а раствор полиамидокислоты на его основе в диметилсульфоксиде остается почти бесцветным после нескольких месяцев стояния при комнатной температуре, тогда как раствор полиамидокислоты на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира в случае избытка диамина чернеет уже после стояния в течение 400 час.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. I и II синтезировали по методике, предложенной Шварценбахом и Бранденбергером [9], по схеме:



o-Фталоилхлорид получали по методике, описанной в [10]. Для очистки *o*-фталоилхлорид был перегнан при $146-147^\circ$ и остаточном давлении 14 мм (по литературным данным [10], т. кип. $131-133^\circ/9-10$ мм). Затем в двухлитровую колбу загружали 500 мл свежеперегнанного нитробензола и 100 г безводного AlCl_3 . После охлаждения смеси до 25° в нее вносили 40,6 г *o*-фталоилхлорида и 42,48 г высущенной мелкорастертоей симм-дифенилмочевины. В течение последующих двух часов температуру повышали до 80° , выдерживали при этой температуре реакционную смесь еще 2,5–3 часа, охлаждали и прибавляли к ней смесь льда и соляной кислоты и отгоняли нитробензол с водяным паром. После отгонки нитробензола оставшийся продукт измельчали и вновь подвергали отгонке с паром. Выход продукта после вторичной обработки с паром составляет 60–68 г.

Для синтеза I полученный продукт омыляли концентрированной соляной кислотой (на 10 г продукта 25 мл соляной кислоты) при 140° в течение 4 час. в ампулах. Продукт омыления отфильтровывали и к фильтрату для выделения диамина добавляли водный аммиак. Выпавший диамин отфильтровывали и перекристаллизовывали несколько раз из этанола (из расчета на 1 г диамина 50 мл спирта). Выход I составлял 32% от теоретического, т. пл. 204° (по литературным данным [11], т. пл. $202,5-203,2^\circ$).

Для синтеза II продукт конденсации *o*-фталоилхлорида с симм-дифенилмочевиной омыляли 25%-ным аммиаком в автоклаве при 130° в течение 4 час. При этом II выпадал в виде больших желтых кристаллов. Их отфильтровывали и перекристал-

лизовывали несколько раз из этанола и сушили в вакууме при 120°. Выход II составлял 30% от теоретического.

Найдено, %: C 76,01; 75,87; H 5,62; 5,58; N 13,03; 12,81.
 $C_{20}H_{17}N_3O$. Вычислено, %: C 76,19; H 5,40; N 13,33.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 3) указывают, что в полученном соединении присутствуют только группы, характерные для II. Температура плавления полученного имида анилинфталеина составляла 243—244°, причем последующая кристаллизация не привела к повышению температуры плавления. Определенная нами температура плавления II не согласуется с приведенными литературными данными, где она равна 313° [9].

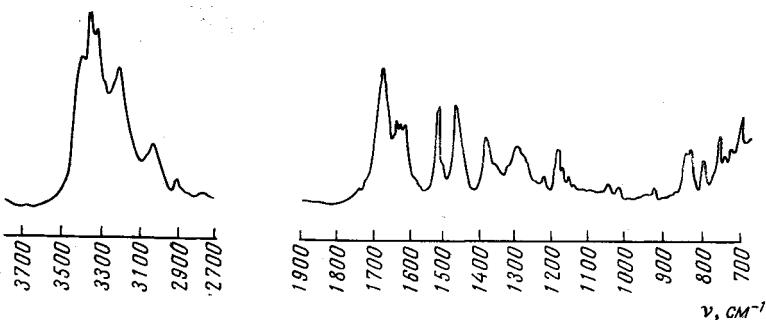


Рис. 3. ИК-спектр поглощения II

Пиромеллитовый диангидрид очищали возгонкой через силикагель при 225—240° и вакууме при остаточном давлении менее 1 мм. Возогнанный ПМА плавился при 286—287°, что соответствует литературным данным (286—287° [12]).

Используемые для синтеза полиимидов в качестве растворителей N,N-диметил-ацетамид и N,N-диметилформамид сушили над фосфорным ангидридом и перегоняли в вакууме. Т. кип. N,N-диметилформамида составляла 42,5°/17 мм, т. кип. N,N-диметилацетамида 58°/13 мм (содержание воды — 0,03—0,05%). Диметилсульфоксид сушили над гидридом кальция, кипятили с ним и перегоняли в вакууме при 59,2°/4 мм.

Получение полимеров. Для синтеза полимеров использовали вискозиметры Убеледе с диаметром капилляра 2,0—2,2 мм, калиброванные по глицерину при 25,0°. В прибор загружали 0,0025 моля диамина и 10 мл растворителя. После растворения диамина к раствору порциями или сразу добавляли 0,0025 моля ПМА. При интенсивном перемешивании ПМА через несколько минут переходил в раствор. Реакцию вели при 25°, измеряя через определенные промежутки времени вязкость раствора. После того как достигалась максимальная вязкость раствора, его разбавляли до концентрации 5—10% и использовали для получения пленок поливом на стеклянную пластинку. Пленку получали толщиной ~30—60 мк при комнатной температуре, в вакууме ~1 мм.

Для определения логарифмической вязкости растворов полученных полимеров по ходу реакции отбирали пробы из реакционного раствора и разбавляли их до концентрации 0,5 г/дл. Вязкость определяли при 25°.

В заключение мы выражаем благодарность Б. В. Локшину за снятие ИК-спектров полиимидов и В. С. Попкову за проведение термогравиметрического анализа полимеров.

Выводы

1. Синтезированы полиамидокислоты и полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталимида.

2. Показано, что полиамидокислоты наибольшего молекулярного веса получаются при эквимолярном соотношении исходных компонентов.

3. Циклизация полиамидокислот на основе указанных диаминов может быть осуществлена нагреванием в вакууме при температурах выше 120°.

4. Наличие боковых фталидных или фталимидиновых группировок в молекулах полимеров приводит к получению растворимых ароматических полиимидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 903271, 1962; Англ. пат. 903272, 1962.
 2. G. W. B o w e r, Z. W. F r o s t, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
 3. Z. A m b o r s k i, Industr. and Engng Chem., Product Research and Development, 2, 189, 1963.
 4. N. W. T o d d, Rubber and Plast Age, 45, 1026, 1964.
 5. Z. W. F r o s t, I. K l s s e, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
 6. B. V. K o r s h a k, C. V. V i n o g r a d o v a, C. H. S a l a z k i n, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
 7. C. V. V i n o g r a d o v a, B. V. K o r s h a k, C. H. S a l a z k i n, C. V. B e r e z a, Высокомолек. соед., 6, 1403, 1964.
 8. M. L. B e n d e r, Y. L. C h o w, F. C h l o u p e k, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
 9. G. S c h w a r z e n b a c h, M. B r a n d e n b e r g e r, Helv. chim. acta, 20, 1253, 1937.
 10. Organic Syntheses, John Wiley and Sons, Inc., XV, 1931, p. 83.
 11. M. H. H u b a c h e r, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5885, 1951.
 12. W. U t e r m a r k, W. S c h i c k e, Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin, 1963.
-

AROMATIC POLYPYROMILITEIMIDES BASED ON AROMATIC DIAMINES WITH PHTALIDE OR PHTALIMIDINE SIDE GROUPS

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, Ya. S. Vygodskii

Summary

3,3-bis-(4-aminophenyl)phtalide and 3,3-bis-(4-aminoohenyl)phtalimidine were used for synthesis of novel heat resistans soluble and filmforming polypyromilitiemides. It was studied the conditions of polyamidoacids synthesis and polyimides cyclization.