

УДК 541.64+678.04:54+678.04:53

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ  
И ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА  
2,3,5,6-ДИФЕНИЛТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ**

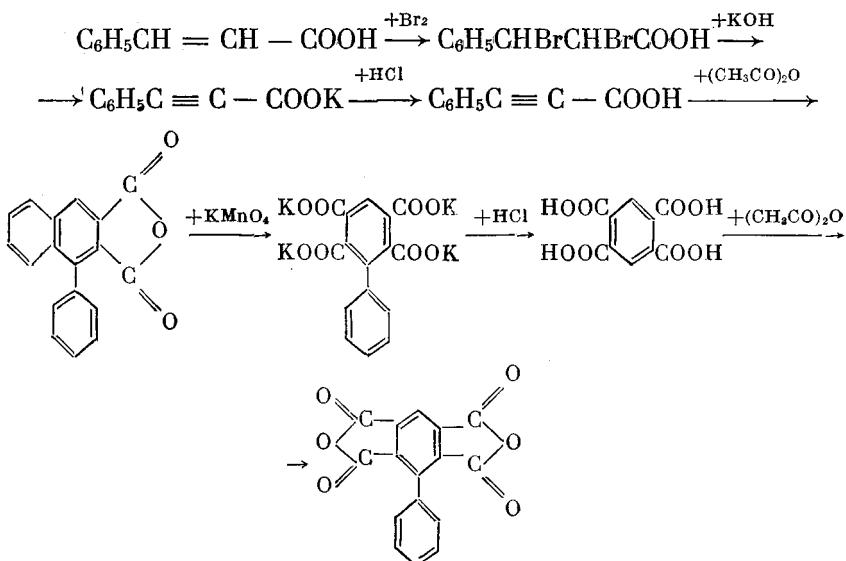
**Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр,  
Хусейн Халид Мохамед Али Аль-Суфи**

В последнее время появилось большое число публикаций, главным образом патентного характера, посвященных синтезу и исследованию полиамидокислот и полиимидов [1—14]. Однако работ, посвященных изучению закономерностей образования полиимидов и их строения, очень немного, и наиболее полно синтез и свойства полиимидов на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и ароматических диаминов описаны в работе Боуэра и Фроста [1]. Дифференциальный термический анализ линейных полиимидов был проведен Нисизаки и Фуками [2].

В настоящей работе мы синтезировали полиамидокислоты и полиимиды из диангидрида 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты (ДДТК) и бензидина (т. пл. 128°) и 4,4-диаминодифенилметана (ДАДМ) (т. пл. 91—91,5°); была сделана попытка выяснить некоторые закономерности синтеза полиамидокислот и процесса превращения их в полиимиды.

**Экспериментальная часть**

Диангидрид 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты (ДДТК) получали по схеме [15, 16]:



Синтезированный нами ДДТК имел точку плавления 209—210°; в литературе константы этого соединения не описаны.

Найдено, %: С 65,53; 65,87; Н 2,12; 2,09  
 $C_{18}H_6O_6$ . Вычислено, %: С 65,31; Н 2,06.

Полиамидокислоты. 1—1,5 г диамина растворяли в 10 мл диметилформамида (ДМФА) или диметилсульфоксида (ДМСО), раствор нагревали до выбранной температуры и прибавляли порциями эквивалентное количество ДДТК, после чего нагревание продолжали. Из реакционной смеси периодически отбирали пробы для определения кислотного и аминного чисел и удельной вязкости раствора полимера (0,5 г в 10 мл ДМФА, 30°). По окончании реакции полимеры осаждали из раствора ацетоном.

Полиимиды получали нагреванием полиамидокислот в вакууме при различных температурах. Температуру имидизации выбирали на основании результатов определения термомеханических свойств.

### Обсуждение результатов

В результате предварительных опытов было установлено, что взаимодействие ДДТК с ДАДМ и ДМФА при температурах от 30 до 100° приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, удельная вязкость растворов которых не превышает 0,074. По-видимому, комплекс ДДТК с ДМФА, катализирующий образование полиамидокислоты [1], мало стабилен, особенно при повышенных температурах. Попытки катализировать образование полиамидокислот введением в реакционную систему  $H_3PO_4$  и  $LiCl$  привели к незначительному повышению молекулярного веса продуктов реакции (до 800).

Подаяя в соответствии с данными работы [1], что причиной образования низкомолекулярных продуктов при взаимодействии ДДТК с ДАДМ является малая полярность ДМФА, все дальнейшие опыты мы проводили в ДМСО, полярность которого выше, чем ДМФА.

Синтез полиамидокислот в ДМСО проводили в две стадии: сначала при 40° в течение 2 час., а затем при более высокой температуре. На первой стадии процесса происходит взаимодействие диамина с комплексом диангидрида и ДМСО, стабильным при 35—40° [1]. Образовавшийся на первой стадии продукт низкомолекулярен; при повышении температуры реакционной смеси происходит образование более высокомолекулярного соединения. Мы полагаем, что низкомолекулярные продукты, образовавшиеся на первой стадии процесса и содержащие концевые ангидридные группы, образуют с ДМСО реакционноспособные комплексы, термически устойчивые выше 40°.

Таблица 1

Изменение кислотных чисел полиамидокислот во времени в зависимости от температуры реакции второй стадии процесса

Температура, °C	Кислотное число (мг КОН/г) через (часы)									
	0	2	4	6	8	10	12	14	18	
Б е н з и д и н										
50	388	—	307	285	238	209	—	201	203	
75	388	—	290	256	246	217	—	202	194	
100	388	—	221	169	154	158	—	144	145	
Д А Д М										
75	250	215	196	183	165	169	162	158	—	
100	250	224	210	201	187	182	176	168	—	
125	250	233	221	215	206	200	195	190	—	

Была проведена серия опытов, в которой температура и продолжительность второй стадии синтеза полиамидокислот изменялись в достаточно широких пределах; полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

**Изменение аминных чисел полиамидокислот во времени в зависимости от температуры реакции второй стадии процесса**

Темпера- тура, °C	Аминное число (мг HCl/g) через (часы)									
	0	2	4	6	8	10	12	14	18	
<b>Бензидин</b>										
50	24	—	9,6	6,3	4,2	2,3	—	1,0	0,85	
75	24	—	11,0	9,0	5,6	4,8	—	4,3	4,1	
100	24	—	12,9	9,5	8,2	6,3	—	5,8	5,4	
<b>ДАДМ</b>										
75	19,3	8,2	4,5	3,7	5,3	2,8	2,6	2,4	—	
100	19,3	11,7	8,9	7,8	7,3	6,0	5,4	5,3	—	
125	19,3	14,6	12,3	10,6	9,7	99,3	8,7	8,5	—	

На основании найденных значений кислотных и аминных чисел для продуктов реакции были вычислены молекулярные веса. Расчет вели по формуле

$$n = \frac{[\text{COOH}] 16,02}{2[\text{NH}_2] 45,02},$$

где  $n$  — коэффициент полимеризации полиамидокислоты,  $[\text{COOH}]$  — содержание COOH-групп, %;  $[\text{NH}_2]$  — содержание NH<sub>2</sub>-групп, %.

Было принято, что каждая макромолекула содержит одну концевую аминогруппу (статистическое расположение аминогрупп при равномолярном соотношении исходных веществ).

Таблица 3

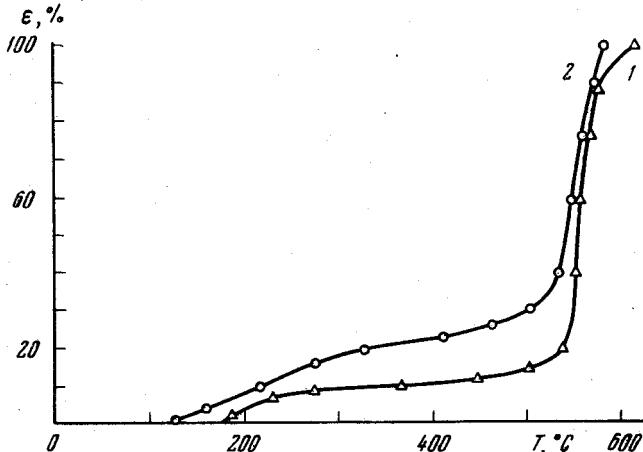
**Молекулярный вес полиамидокислот**

Темпера- тура ре- акции, °C	Кислот- ное чис- ло, мг KOH/g	Аминное число мг HCl/g	$n$	Мол. вес	Темпера- тура ре- акции, °C	Кислот- ное чис- ло, мг KOH/g	Аминное число мг HCl/g	$n$	Мол. вес
<b>Бензидин</b>									
50	201	0,85	77,0	36800	75	158	2,4	21,4	10500
75	194	4,1	15,4	7300	100	168	5,3	10,3	5060
100	145	5,4	8,7	4100	125	190	8,5	7,3	3600
<b>ДАДМ</b>									

Из табл. 3 видно, что с повышением температуры на второй стадии синтеза полиамидокислот молекулярный вес последних уменьшается. Причина этого неясна, однако можно высказать следующее предположение: по-видимому, чем ниже температура реакции, тем в меньшей степени успевают проявиться реакции, приводящие к прекращению роста цепи. К таким реакциям относится частичная имидизация полиамидокислоты, приводящая к образованию воды, а последняя омыляет диангидрид тетракарбоновой кислоты в ангидрокислоту. Ангидрокислота, содержащая одну ангидридную группировку, в реакции миграционной сополимеризации диангидрида дикарбоновой кислоты с диамином принимает участие как монофункциональное соединение. Чем выше температура, тем в большей степени могут сказываться упомянутые реакции.

Для полиамидокислот на основе ДДТК и бензидина (температура реакции 50°) и ДАДМ (температура реакции 75°) была определена зависимость деформации от температуры (см. рисунок). Из рисунка видно, что имидизацию полиамидокислот следует проводить при 250—300°.

Полиимиды, полученные в результате нагревания полиамидокислот, нерастворимы в органических растворителях и в растворе щелочи. Мы полагаем, что имидизацию полиамидокислот необходимо проводить вначале при максимально допустимой температуре, при которой еще не проявляются нежелательные побочные реакции (декарбоксилирование, ангидризация и др.). При имидизации полиамидокислот возможно как внутри-, так и межмолекулярное взаимодействие групп COOH и CONH. В первом случае будет происходить образование линейного полиимида, а во втором



Зависимость относительной деформации полиамидокислот от температуры:

1 — полиамидокислота на основе бензидина, 2 — полиамидокислота на основе 4,4'-диаминодифенилметана

ром — образование связей между молекулами полимера. Энергия активации внутримолекулярной реакции больше энергии активации межмолекулярной реакции, поскольку, помимо энергии активации взаимодействия реагирующих групп, в первом случае необходима дополнительная энергия активации образования цикла.

Следовательно, температурный коэффициент внутримолекулярной реакции будет выше, чем межмолекулярной, и повышение температуры должно способствовать образованию линейных полиимидов. На более поздних стадиях реакции, когда концентрация реагирующих групп уменьшится, температура реакции может быть понижена, так как вероятность образования поперечных связей уменьшится.

Известно, что время превращения какой-то доли исходного вещества или функциональной группы при внутримолекулярной реакции описывается уравнением  $t_1 = (1/k_1) \cdot \ln [a/(a-x)]$ , а в случае межмолекулярной реакции время превращения той же доли исходного вещества равно  $t_2 = (1/k_2) \cdot (x/[a(a-x)])$ .

В первом случае это время не зависит от начальной концентрации, а во втором увеличивается с понижением начальной концентрации.

Следовательно, по мере углубления процесса имидизации вероятность образования поперечных связей будет уменьшаться и имидизацию на более поздних стадиях процесса можно проводить при более низких температурах.

### Выводы

- Синтезированы и исследованы полиамидокислоты на основе диангидрида 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов — бензидина и 4,4'-диаминодифенилметана.

- Установлены условия имидирования полиамидокислот.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева Поступила в редакцию  
9 VII 1965

## ЛІТЕРАТУРА

1. G. M. B o w e r, L. W. F r o s t, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. S. N i s h e p a k i, A. F u k a m i, Kogyo Kazaku Zasshi, 66, 382, 1963; Chem. Abstrs., 59, 11673, 1963.
3. Англ. пат. 941158, 1963; Chem. Abstrs., 60, 8159, 1964.
4. Бельг. пат. 627623, 1963; Chem. Abstrs., 60, 12136, 1964.
5. Англ. пат. 903272, 1962; Chem., Abstrs., 58, 9256c, 1963.
6. Бельг. пат. 627626, 1963; Chem. Abstrs., 60, 12192, 1964.
7. Англ. пат. 898651, 1962.
8. W. M. E d w a r d s, A. L. E n d r e y, Англ. пат. 903271, 1962; Chem. Abstrs., 58, 3520, 1963.
9. Англ. пат. 935388, 1963; Chem. Abstrs., 59, 14176, 1963.
10. Mater. Sesign. Engrs. 57, 145, 1963, Chem. Abstrs., 58, 69848, 1963.
11. S u i W u - c h o w, M. W h e l a n, пат. США 3037966, 1962; Chem. Abstrs., 57, 12350, 1962.
12. Англ. пат. 904559, 1962; Chem. Abstrs., 57, 13992, 1962.
13. L. E. A m b r o s k i, Industr. and Engng. Chem., Prod. Res. Develop., 2 (3), 189, 1963; Chem. Abstrs., 59, 7719, 1963.
14. J. H. F r e e d m a n et al., SPE Trans., 2, 216, 1962; Chem. Abstrs., 57, 11380, 1962.
15. M. R e i m e r, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2510, 1942.
16. J. W. B o w e r, Amer. Chem. J., 20, 102, 1898.

---

## SYNTHESIS AND STUDY OF POLYAMIDOACIDS AND POLYIMIDES BASED ON DIANHYDRIDE OF 2,3,5,6-DIPHENYLTETRACARBOXYLIC ACID AND AROMATIC DIAMINES

*H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, E. I. Hofbauer,  
Husein Hamid Mohamed Ali Al-Sufi*

### S u m m a r y

It was carried out synthesis and study of polyamidoacids based on dianhydride of 2,3,5,6-diphenyltetracarboxylic acid and aromatic diamines (benzidine, 4,4'-diaminodiphenylmethane) in polar solvents medium (dimethylformamide, dimethylsulphoxide). It was followed the molecular weight dependence on reaction time and temperature. The molecular weights were measured by end groups method. In some cases the comparative values were obtained with the aid of specific viscosity of 0,5% solutions in DNFA. The polymers of the highest molecular weight were obtained in DMSO by two stage reactition with successive temperature rise. By means of measured dependences of relative deformation on temperature the conditions of transformation of polyamidoacids into polyimides were studies. Some properties of the obtained polyimides were examined.