

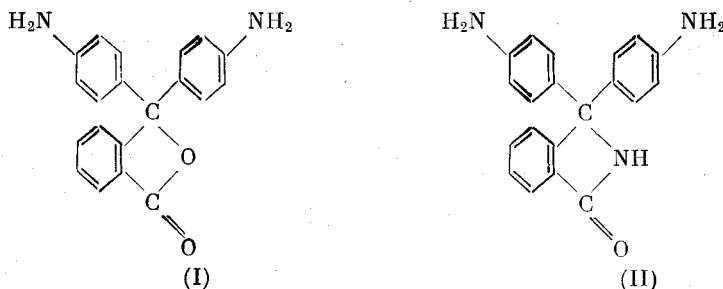
УДК 678.675

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОКОВУЮ ФТАЛИДНУЮ И ФТАЛИМИДИНОВУЮ ГРУППИРОВКИ

**С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский,
В. И. Зайцев**

Интересные результаты, полученные при использовании для синтеза полиарилатов бисфенолов, содержащих у центрального углеродного атома объемные циклические фталидную и фталимидиновую группировки [1, 2], послужили основой для синтеза полимеров других классов на основе диаминов аналогичной структуры.

Ранее [3] нами были получены полипиромеллитимиды 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида (АФФ) (I) и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталимида (АФФИ) (II) и показано, что они сочетают в себе высокую термостойкость с хорошей растворимостью в органических растворителях, например, в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде и некоторых других. Учитывая это, нам казалось целесообразным осуществить синтез полиамидов на основе указанных диаминов, так как можно было ожидать, что таким полиамидам, наряду с высокой тепло- и термостойкостью, характерной для ароматических полиамидов вообще, будет свойственна хорошая растворимость, облегчающая переработку этих полимеров из растворов.



Синтез полиамидов АФФ и АФФИ был осуществлен методом низкотемпературной поликонденсации в N,N-диметилацетамиде, некоторые закономерности которой на примере данных полиамидов были изложены нами в предыдущем сообщении [4].

Обсуждение результатов

С целью изучения влияния строения исходных веществ на физико-химические свойства полиамидов нами был получен ряд полиамидов на основе АФФ, АФФИ и хлорангидридов различных дикарбоновых кислот. Некоторые свойства указанных полиамидов приведены в табл. 4. При их рассмотрении обращают на себя внимание высокие температуры размягчения

Таблица 1

Полимер, №	Полиамид на основе	η_{in} , дЛ/г *	Т. размягч., °C		Растворимость ***						Свойства пленок		Структура	
			из термомеханической кривой **	в капилляре	ДМАЦ	ДМФА	трик树脂	цианогенсона	H_2SO_4 , 96%-ная	муравьинная кислота	акетон	прочность при растяжении, кГ/см²	удлинение, %	
1	АФФ + хлорангидрид адициновой кислоты	0,57	240	280	хр	хр	р	р	хр	нр	наб	--	--	Аморфный
2	АФФИ + хлорангидрид адициновой кислоты	0,23	—	285	хр	хр	р	р	хр	нр	наб	—	—	То же
3	АФФ + хлорангидрид себациновой кислоты	0,94	220	250	хр	хр	р	р	хр	нр	наб	770—910	30—60	»
4	АФФИ + хлорангидрид себациновой кислоты	0,57	225	255	хр	хр	р	р	хр	нр	наб	—	—	»
5	АФФ + хлорангидрид фумаровой кислоты	0,19	530****	—	хр	хр	р	р	хр	нр	ниб	—	—	»
6	АФФ + хлорангидрид изофталевой кислоты	1,14	385	Не плавится до 400°	хр	хр	р	р	хр	нр	нр	1000—1110	50—75	»
7	АФФИ + хлорангидрид изофталевой кислоты	0,41	390	То же	хр	хр	р	р	хр	нр	нр	—	—	»
8	АФФ + хлорангидрид терефталевой кислоты	0,63	390	»	хр	хр	р	р	хр	нр	нр	1250—1450	35—60	Кристаллический с сильно разрушенной структурой
9	АФФИ + хлорангидрид терефталевой кислоты	0,74	395	»	хр	хр	р	—	хр	нр	нр	1100—1330	18—20	То же
10	АФФ + хлорангидрид 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты	0,79	395	»	хр	хр	р	р	хр	нр	нр	1200—1350	25—27	Аморфный
11	АФФ + хлорангидрид 4,4'-дикарбоксидафенилолексида	1,22	340	»	хр	хр	р	р	хр	нр	нр	—	—	То же
12	4,4'-диаминодифениловый эфир + хлорангидрид 4,4'-дикарбоксидафенилолексида ***	0,87	500****	»	нр	нр	нр	нр	р	нр	нр	—	—	
13	АФФ + хлорангидриды изофталевой и адициновой кислот (1:0,5:0,5)	0,51	290	»	хр	хр	р	р	хр	нр	нр	800—820	18—25	Аморфный

* Приведенную логарифмическую вязкость вычислили по формуле: $\eta_{in} = \ln \eta_{отн} / c$, где $\eta_{отн}$ — относительная вязкость раствора полимера; c — концентрация (g/dL). Вязкость 0,5%-ного раствора полимера в диметиладетамиде определяли при 25,0°.

** За температуру размягчения из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклону термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение.

*** хр — хорошо растворим, р — растворим, наб — набухает, нр — нерастворим.

**** Этот полиамид приведен для сравнения. Приведенную логарифмическую вязкость определяли для 0,5%-ного раствора полимера в концентрированной серной кислоте.

***** Развивается.

(280 и 250°) алифатически-ароматических полиамидов (полимеры 1 и 3), превышающие температуры плавления соответствующих алифатических полиамидов адициновой и себациновой кислот с гексаметилендиамином. Как известно, наличие межмолекулярных водородных связей и довольно

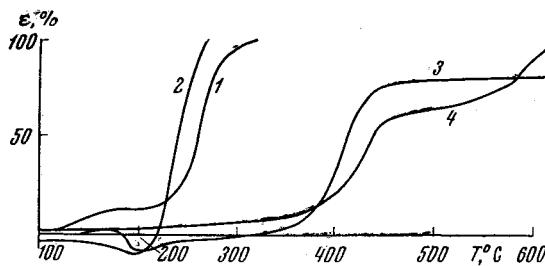


Рис. 1. Термомеханические кривые полиамидов:
1 — полиамид АФФ и адициновой кислоты; 2 — полиамид АФФ и себациновой кислоты; 3 — полиамид АФФ и терефталевой кислоты; 4 — полиамид АФФ и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты

высокая плотность упаковки полимерных цепей полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацамида обусловливают их кристалличность и высокие температуры плавления. Нарушение регулярности строения полиамидной цепи при введении в нее остатков ароматических диаминов, содержащих у центрального углеродного атома объемистые циклические заме-

Таблица 2
Результаты термогравиметрического анализа некоторых полиамидов *

Полиамид на основе	Температура, °С	
	начала потери веса	максимальной скорости разложения **
АФФ + хлорангидрид адициновой кислоты	360—390	390
АФФ + хлорангидрид себациновой кислоты	380—410	470
АФФ + хлорангидрид изофталевой кислоты	390—425	460
АФФ + хлорангидрид терефталевой кислоты	400—450	470
АФФ + хлорангидрид 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты	400—450	470
АФФИ + хлорангидрид изофталевой кислоты	390—425	400
АФФИ + хлорангидрид терефталевой кислоты	390—440	460

* Полимеры нагревали на воздухе; скорость подъема температуры $\sim 4^{\circ}/\text{мин.}$

** Температура, соответствующая максимуму на дифференциальной кривой потери в весе.

стители, казалось бы должно сопровождаться понижением температур плавления полимеров, однако в данном случае это не имеет места, так как, по-видимому, полностью компенсируется высоким содержанием в полимерной цепи ароматических и гетероциклических ядер. Правда, в противоположность полигексаметиленадипамиду и полигексаметиленсебацамиду соответствующие полиамиды АФФ и АФФИ не кристаллические, а аморфные вещества.

Как видно из рис. 1, при переходе от алифатически-ароматических полиамидов АФФ и АФФИ (кривые 1 и 2) к чисто ароматическим полиамидам (кривые 3 и 4) наблюдается резкое повышение температур размяг-

чения (в среднем на $100-120^{\circ}$). Интересно, однако, отметить, что использование для синтеза ароматических полиамидов двухядерных дикарбоновых кислот ($4,4'$ -дифенилдикарбоновой и $4,4'$ -дифенилоксиадикарбоновой) не приводит к сколько-нибудь заметному повышению температур размягчения полиамидов. Очевидно, жесткость цепи ароматических полиамидов настолько высока, что введение в остатки дикарбоновой кислоты еще одного ароматического ядра на теплостойкости практически уже не отражается. Температура размягчения полиамидов не изменяется и при замене лактонного цикла АФФ на лактамный в АФФИ, приводящей по сути дела к полимерам, содержащим только ароматические и амидные звенья.

Полученные нами полиамиды обладают довольно высокой термостойкостью. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 2, термостойкости полиамидов на основе ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, в отличие от теплостойкости, различаются весьма незначительно, что, очевидно, можно объяснить протеканием деструктивных процессов в основном по амидной связи. Изотермическое нагревание ароматических полиамидов при 300° на воздухе и в вакууме в течение 3 час. не приводит к заметному ухудшению свойств этих материалов. Из снятой нами кривой потери в весе при длительном изотермическом прогреве (400°) полиамида АФФ и изофталевой кислоты в среде инертного газа (аргона) видно, что потеря в весе начинается лишь после 30-минутной выдержки полимера при этой температуре (рис. 3).

Использование для синтеза полиамидов АФФ и АФФИ не только приводит к получению тепло- и термостойких полиамидов, но, что особенно важно, значительно улучшает их растворимость. Полученные нами полиамиды обладают высокой растворимостью в диметилформамиде и диметилацетамиде (свыше 400 г/л). В этом отношении они

выгодно отличаются от ранее описанных ароматических полиамидов [5], не уступая им в тепло- и термостойкости. Так, например, синтезированный нами для сравнения полиамид $4,4'$ -диаминодифенилосида и $4,4'$ -дикарбоксидифенилосида с трудом растворяется лишь в концентрированной серной кислоте, а растворимость полиметафениленизофтalamида в диметилацетамиде составляет лишь около 50 г/л [6], причем в присутствии хлористого лития, улучшающего растворимость диметилацетамида, растворимость полимера увеличивается незначительно. Повышенная растворимость синтезированных нами полиамидов оказывается также и в том, что все эти полиамиды на холода растворяются в циклогексаноне, а полиамиды алифатических дикарбоновых кислот набухают даже в ацетоне.

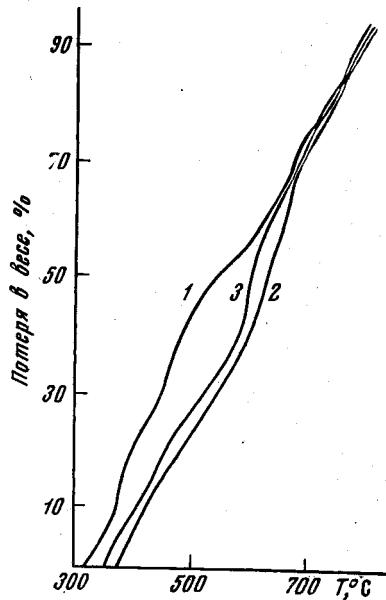


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиамидов:
1 — полиамид АФФ и адипиновой кислоты; 2 — полиамид АФФ и изофталевой кислоты; 3 — полиамид АФФИ и изофталевой кислоты

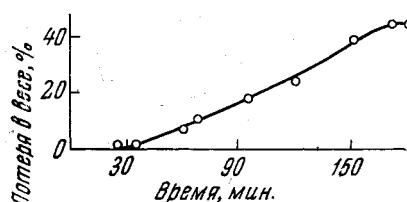


Рис. 3. Кинетическая кривая потери в весе полиамида АФФ и изофталевой кислоты при 400° в среде инертного газа (аргона)

призывающую способность диметилацетамида, растворимость полимера увеличивается незначительно. Повышенная растворимость синтезированных нами полиамидов оказывается также и в том, что все эти полиамиды на холода растворяются в циклогексаноне, а полиамиды алифатических дикарбоновых кислот набухают даже в ацетоне.

Из данных полиамидов поливом из раствора получены прочные (см. табл. 1), прозрачные, эластичные пленки, не уступающие по своим физико-механическим показателям пленкам других полиамидов.

Кроме того, полиамиды АФФ и АФФИ можно успешно перерабатывать и методом прессования. Удельная ударная вязкость некоторых из этих полиамидов следующая ($\text{см} \cdot \text{кГ}/\text{см}^2$):

	Вязкость, см \cdot кГ/ см^2
АФФ + хлорангидрид себациновой кислоты	50
АФФ + хлорангидрид адициновой кислоты	10
АФФ + хлорангидрид 4,4'-дикарбоксилифенилоксида	8

Полиамиды АФФ и АФФИ обладают хорошей химической стойкостью. Так, полиамид АФФ и изофталевой кислоты практически не изменяет своей приведенной логарифмической вязкости после 40 час. выдержки в концентрированной H_2SO_4 и 40%-ном растворе NaOH . Пленка этого полиамида сохраняет прочность и эластичность после 4-часового прогрева в воде при 200°.

Поскольку в литературе [7] имеются сведения о деструкции полиарилатов бисфенолов, содержащих фталидную группировку, при кипячении их в диметилформамиде, мы проверили стойкость к действию диметилформамида полученных нами ароматических полиамидов на основе диаминов аналогичной структуры. Оказалось, что длительное кипячение в диметилформамиде полиамида на основе АФФ и изофталевой кислоты не приводит к какому-либо изменению его приведенной логарифмической вязкости.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды дикарбоновых кислот. Хлорангидриды фумаровой, адициновой, себациновой, изофталевой, терефталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот и 4,4'-дикарбоксилифенилоксида были получены по известным методикам [8–10] и имели константы, соответствующие литературным данным.

Ароматические диамины. Методика получения АФФ и АФФИ приведена ранее [3].

Полиамиды на основе указанных исходных продуктов синтезированы в условиях, приведенных в предыдущей статье [4].

Выводы

1. Методом низкотемпературной поликонденсации в N,N-диметилацетамиде синтезированы не описанные ранее полиамиды на основе ароматических диаминов, содержащих боковую фталидную и фталимидиновую группировку: 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида и 3,3-бис-(4-аминофенил)-фталимидина с хлорангидридами изофталевой, терефталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой, адициновой, себациновой, фумаровой кислот и 4,4-дикарбоксилифенилоксида.

2. Полученные полиамиды отличаются хорошей растворимостью в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде и других растворителях, что учитывая их высокие температуры размягчения, существенно облегчает их переработку.

3. Установлено, что полученные полиамиды отличаются высокой тепло- и термостойкостью, лежащей в интервале температур 300–400°.

4. На основе указанных полиамидов поливом из раствора получены прочные, теплостойкие пленки, а прессованием — монолитные изделия с хорошими физико-химическими показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., 6, 1403, 1964.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 653, 1967.
5. R. A. Dine-Hart, B. T. C. Moore, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
6. Пат. США 3068188; Chem. Abstrs, 58, 5855, 1963.
7. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
8. А. С. Лебедев а, Диссертация, 1963.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Изв. АН СССР серия химич., 1966, 308.
10. А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская. Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.

POLYAMIDES ON THE BASIS OF AROMATIC DIAMINES WITH SIDE PHTALIDE AND PHTALIMIDE GROUPS

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

S u m m a r y

It have been synthesized aromatic polyamides based on 3,3-bis-(4-aminophenyl)phtalide, 3,3-bis-(4-aminophenyl)phtalimidin and chlorides of adipic, sebacic, fumaric, isophtalic, terephthalic, 4,4'-diphenyldicarboxylic and 4,4'-diphenyloxydicarboxylic acids. Owing to used diamines it have been obtained new heat-resistant soluble polyamides giving from the solutions strong elastic films and strong articles at compressing.