

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 5

1967

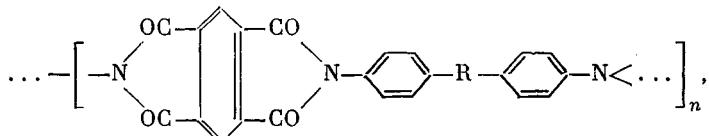
УДК 678.675:678.01 : 54

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ

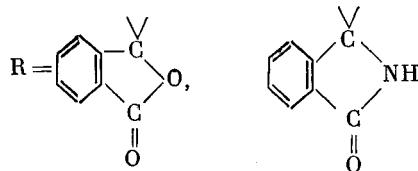
*C. V. Виноградова, B. B. Коршак, Я. С. Выгодский,  
B. B. Локшин*

Появившиеся в последнее время работы [1—3] в области высокотермостойких ароматических полипиромеллитимидов в основном посвящены подробному изучению их физико-механических свойств. Сведения же о химических свойствах и превращениях полиимидов в литературе практически отсутствуют, что, по-видимому, в значительной степени обусловлено их нерастворимостью в известных органических растворителях, весьма затрудняющей проведение такого рода исследований.

Ранее [4] нами впервые были получены растворимые полипиромеллитимиды путем использования для их синтеза в качестве исходных диаминов 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталимида, содержащих в молекуле центральный углеродный атом, входящий в состав циклической фталидной и фталимидиновой группировок:



где

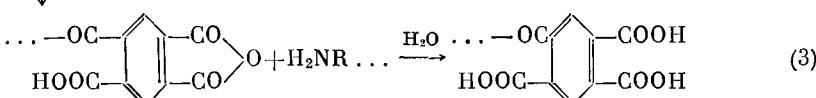
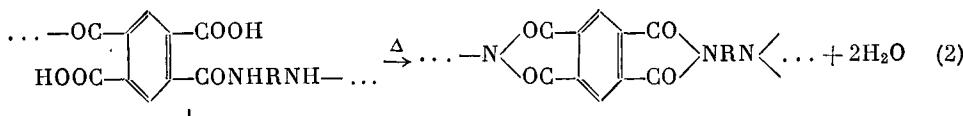
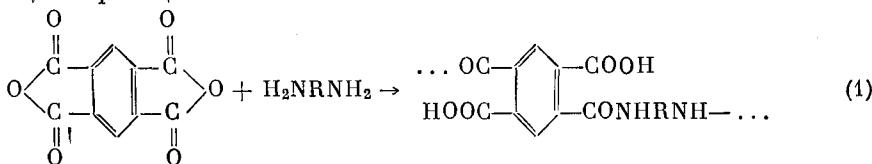


Растворимость таких полиимидов открывает возможность их исследования, что представляет большой интерес как с точки зрения более правильного понимания процессов, протекающих при циклизации полiamидокислот, так и для практического использования этих полимеров. В связи с последним обстоятельством немаловажное значение приобретает и изучение некоторых полимераналогических превращений полипиромеллитимидов, которые содержат в полимерной цепи реакционноспособные группировки (в особенности группы = N—H фталимидиновой группировки).

### Обсуждение результатов

Как известно [5, 6] процессом, сопутствующим образованию полiamидокислоты из пиромеллитового диангидрида и диамина (уравнение (1)) и циклизации полiamидокислоты при повышенных температурах (урав-

нение (2)), является деструктивный гидролиз полиамидокислоты (уравнение (3)) за счет воды, имеющейся в реакционной среде и выделяющейся в процессе реакции:



Как следует из уравнений (1) — (3), при циклизации полиамидокислоты в реакционной системе имеются самые разнообразные функциональные группы ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})-\text{O}-\text{CONH}-$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})-\text{N}-$ ), относительные количества которых непрерывно изменяются. С целью выяснения подтвержденности полиимидов химической деструкции и возможности протекания деструктивных и обменных реакций в процессе полипициклизации, а также реакций, ведущих к структурированию полимерных цепей за счет вышеперечисленных группировок, нами было изучено действие на

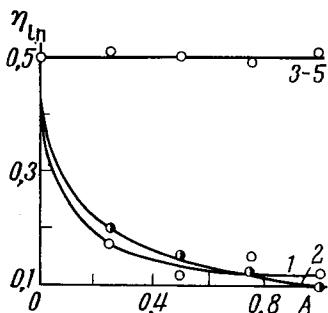
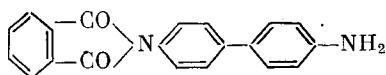


Рис. 1. Изменение логарифмической вязкости полипицомеллитимида анилинфталеина под действием различных химических агентов:

1 — *m*-хлоранилина; 2 — анилинфталеина; 3—5 — бензойной кислоты, *N*-фенилфталимида, фталевого ангидрида. Растворитель — нитробензол, 200°, продолжительность нагревания 10 час., концентрация полимера 0,5 г/10 мл.

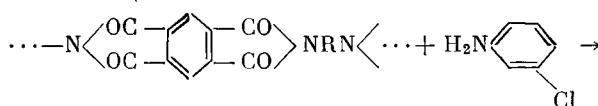
A — количество добавленного вещества, моли/элементарное звено полимера

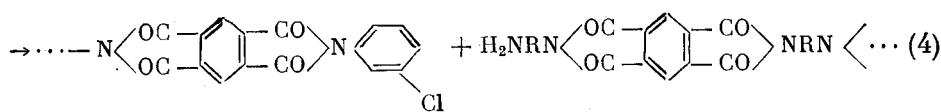
веществ, которые по своей химической природе аналогичны исходным веществам или промежуточным продуктам реакции, а именно, *m*-хлоранилина, анилинфталеина, бензойной кислоты, фталевого ангидрида и *N*-фенилфталимида. Как следует из кривых 1 и 2 (рис. 1), весьма глубокая деструкция полиимida имеет место лишь под действием аминов. Известно [7, 8], что при действии на *N,N'*-дифтилидензидин избытка бензидина легко образуется *N*-(4'-аминодифенил)фталимид:



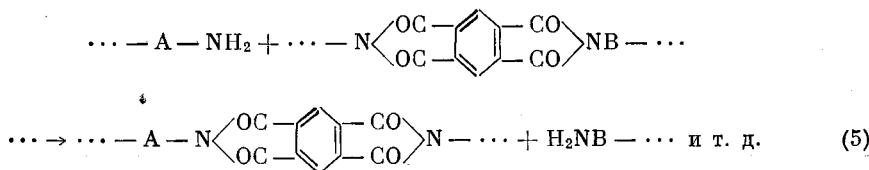
Эта реакция представляет собой пример ацилирования одного амина ацильным производным другого амина.

Основываясь на этом и данных рис. 1, можно полагать, что при взаимодействии полиимидов с ароматическими аминами уменьшение молекулярного веса полимера обусловлено аминолизом, протекающим по схеме (уравнение (4)):





Возникающие при этом осколки макромолекул с концевыми аминогруппами в свою очередь могут вступать в обменные реакции с другими молекулами полиимидов (уравнение (5)):



Правильность предложенной схемы деструкции полиимидов под действием аминов подтверждают и изменения в ИК-спектрах поглощения полимеров (рис. 2). Спектры исходных полиимидов, так же как и спектр

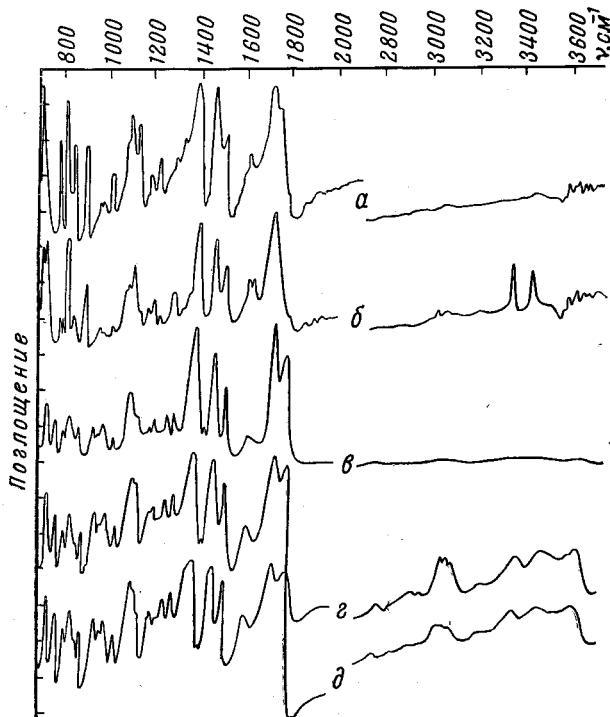


Рис. 2. ИК-спектры поглощения полипиромеллитимидов анилинфталеина:

*a* — N,N'-дифталилбензидина; *b* — монофталилбензидина; *c* — исходного полимера; *d* — полимера после обработки *m*-хлоранилином; *e* — полимера после обработки анилинфталеина

модельного соединения — N,N'-дифталилбензидина, не содержат полос поглощения в области 3000—3500  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, *a* и *c*). После обработки дифталилбензидина бензидином в ИК-спектре появляются две узкие интенсивные полосы в области 3365 и 3450  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, *b*), которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связей в первичной аминогруппе. Такое отнесение подтверждается тем, что для этих двух частот очень хорошо выполняется эмпирическое уравнение Беллами и Уильямса [9],

связывающее частоты симметричных ( $v_s$ ) и асимметричных ( $v_{as}$ ) валентных колебаний NH группы  $\text{NH}_2$ :  $v_s = 345,53 + 0,876 v_{as}$ . Несколько пониженное по сравнению со свободной аминогруппой значение частот указывает на то, что в твердом состоянии аминогруппа участвует в образовании межмолекулярных водородных связей.

В полииимидах после обработки анилинфталеином или *m*-хлоранилином также появляются полосы поглощения в областях 3385 и 3490  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2,  $g$  и  $\delta$ ), которые также могут быть отнесены к колебаниям группы  $\text{NH}_2$ . Однако в случае полимеров они являются широкими и размытыми,

#### Поведение полипиромеллитимида анилинфталеина в различных растворителях \*

Растворитель	Температура прогрева, $^{\circ}\text{C}$	Время прогрева, часы	$\eta_{\text{In}}^{25^{\circ}}$ в ДМФА исходного полимера **	$\eta_{\text{In}}^{25^{\circ}}$ в ДМФА 0,5%-ного раствора полимера после прогрева
ДМФА	150	10	0,42	0,23
ДМАИ	170	10	0,42	0,23
ДМСО	190	10	0,42	0,23
Нитробензол	200	10	0,42	0,47

\* Концентрация раствора полимера во всех растворителях была одинаковая и составляла 0,5 г на 10 мл растворителя.

\*\* Вязкость раствора полимера в ДМФА при комнатной температуре не изменилась после выдержки в течение 360 час.

что указывает на более сложный характер межмолекулярных взаимодействий. Спектр в области 700—2000  $\text{cm}^{-1}$  для модельного соединения претерпевает сильные изменения. Для полимера изменения весьма незначительны, так как при обработке амином разрывается лишь небольшая часть звеньев, а аминогруппы появляются только на конце цепи.

Элементарный анализ продуктов взаимодействия полииимидов с *m*-хлоранилином показывает, что они содержат хлор, что также подтверждает протекание процесса по реакции (4).

Весьма интересным представлялось выяснение участия карбоксильных групп полiamидокислоты в реакциях с имидным циклом или *o*-амидными связями, могущего привести в процессе полициклизации к образованию структурированного полимера. То обстоятельство, что при нагревании полипиромеллитимида с бензойной кислотой при 200° в нитробензоле не наблюдалось изменения его логарифмической вязкости (рис. 1, кривая 3), позволяет полагать, что такие реакции не могут иметь существенного значения в процессе полициклизации и указывает на устойчивость полииимидного цикла к реакциям ацидоза.

Результаты длительного (10 час.) нагревания полииимидов в нитробензоле (при 200°) с добавкой N-фенилфталимида (рис. 1, кривая 3 — 5) свидетельствуют об отсутствии до 200° обменных реакций между имидными звеньями макромолекул полииимидов. Из данных рис. 1 (кривая 3 — 5) также следует, что полииимиды, в отличие от полiamидокислот, не деструктируются ангидридами кислот.

Таким образом, обобщая результаты исследований по воздействию на полипиромеллитимиды веществ различной химической природы, следует отметить, что полииимиды, во всяком случае до 200°, подвержены лишь реакции аминолиза. В этом отношении гетероциклические полимеры — полииимиды — существенно отличаются от гетероцепочных полiamидов, которые, как известно [10], вступают в реакции аминолиза, ацидоза, гидролиза и обменные реакции по связи — NH — CO. Такое сравнение формально оправдано, поскольку и те и другие полимеры представляют собой, по существу, продукты полного и частичного ацилирования диаминов. Однако в случае полииимидов мы имеем дело уже с гетероциклической группировкой, придающей полимеру специфические термические и химические свойства.

Весьма интересным оказалось поведение полипиромеллитимида анилинфталеина при повышенной температуре в среде различных раствори-

телей. Из приведенных в таблице данных видно, что логарифмическая вязкость полииамида после длительного прогрева его в N, N-диметилацетамиде (ДМАЦ), N, N-диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) значительно уменьшается. Поскольку деструкция полииамида не имела места при нагревании его в среде нитробензола, уменьшение молекулярного веса полимера в среде вышеперечисленных растворителей нельзя отнести за счет деструкции полимерной цепи по о-карбоксиамидным группам [11]. Поэтому можно полагать, что деструкция полииамида в трех первых растворителях обусловлена расщеплением циклической

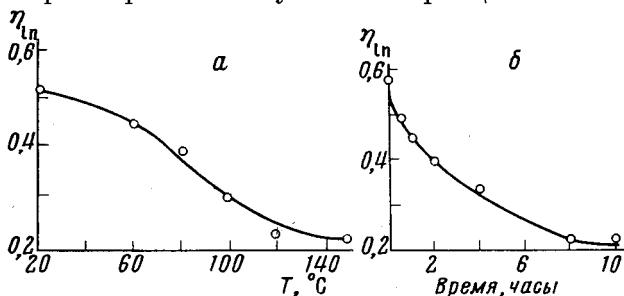
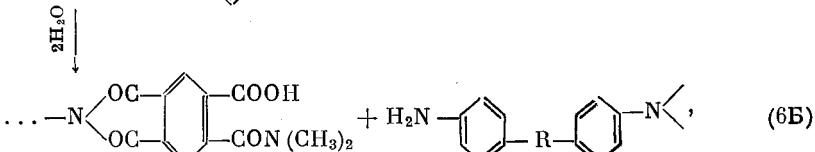
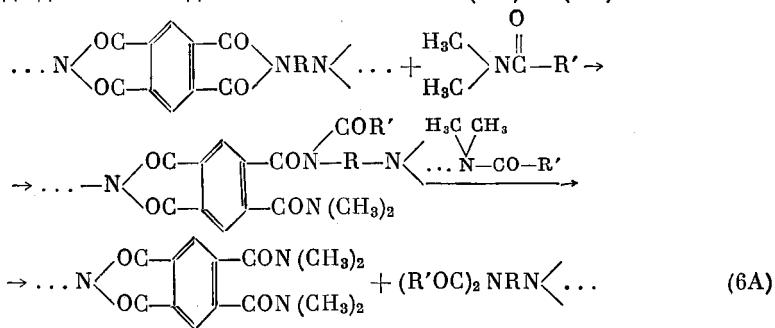


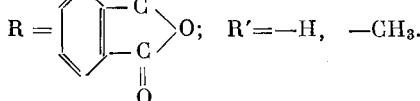
Рис. 3. Зависимость приведенной логарифмической вязкости полипиромеллитимидов анилинфталеина:

а — от температуры нагревания в ДМФА, продолжительность нагревания 10 час., концентрация полимера 0,5 г/10 мл ДМФА;  
б — от продолжительности нагревания в ДМФА при 150° и концентрации полимера 0,5 г/10 мл ДМФА

имидной связи в результате, например, реакции переамидирования, протекающей в среде деметиламидов кислот по схемам (6А) и (6Б):



где



Сам же факт деструкции полипиромеллитимидов в ДМФА, ДМАЦ и ДМСО весьма важен, поскольку, в основном, именно эти растворители используются для синтеза полiamидокислот и из их растворов получают пленку полимера, который затем подвергают циклизации при повышенных температурах до образования полииамида.

Поведение полипиромеллитимида анилинфталеина в среде ДМФА при повышенных температурах было изучено несколько подробнее. Так, было показано, что значительная деструкция полимера наблюдается после 10 час. нагревания раствора при 80—100° (рис. 3, а), а при 150° приве-

денная логарифмическая вязкость раствора полимера практически достигает своего минимума через 8 час. после начала нагревания (рис. 3, б).

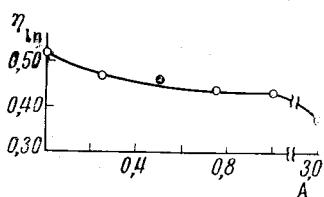


Рис. 4. Изменение приведенной логарифмической вязкости полипиромеллитимида анилинфталеина в присутствии небольших добавок ДМФА при 150° в нитробензоле

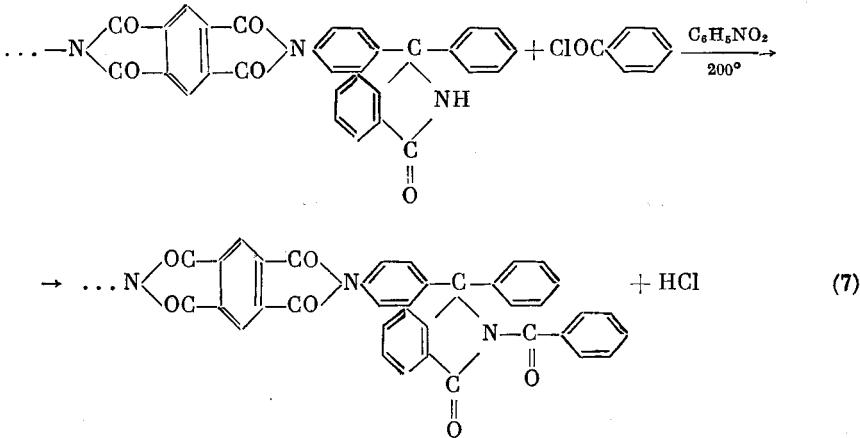
Концентрация полимера — 0,5 г/10 мл. A — количество ДМФА, моль/элементарное звено полимера

Интересно отметить, что в присутствии небольших добавок ДМФА (0,25—1,0 моля ДМФА на элементарное звено полимера) уменьшение вязкости раствора полимера после нагревания в нитробензоле при 150° неизначительно и становится ощущимым только при соотношении ДМФА : элементарное звено, составляющем 3 : 1 (рис. 4).

Наличие в полииамидах анилинфталеина и имида анилинофталеина реакционноспособных фталидной и фтальимидиновой группировок открывает возможность их дальнейшей химической модификации в результате различных полимераналогических превращений по этим группировкам.

Одним из примеров такой химической модификации полипиромеллитимида на основе

имида анилинфталеина является осуществленное нами бензоилирование указанного полимера хлористым бензоилом в среде нитробензола (уравнение (7)):



Интересно отметить, что исходный полипиромеллитimid имида анилинфталеина, будучи хорошо растворимым в ДМФА, ДМАЦ и ДМСО, в отличие от полииамида анилинофталеина нерастворим в нитробензоле. То обстоятельство, что после бензоилирования полииимида имида анилинфталеина становится растворимым в нитробензоле, позволяет отнести отсутствие растворимости у исходного полимера за счет межмолекулярных водородных связей, обусловленных группой  $=\text{NH}$  фтальимидиновой группировкой.

Следует также указать, что обработка полииамида хлористым бензоилом не деструктирует полимер: приведенная логарифмическая вязкость раствора полииамида лишь несколько увеличилась.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества и реагенты.** Полипиромеллитимиды анилинофталеина и имида анилинфталеина синтезировали по ранее описанной методике [4]. Для очистки полииамида анилинфталеина, полученного в виде пленки, его подвергали переосаждению из раствора в нитробензоле серным эфиrom, тщательно промывали серным эфиrom и сушили в вакууме при 80—90°.

Все остальные исходные вещества и растворители были тщательно очищены, высушенны и имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Исследование деструкции полииамида в растворителях. Навеску полимера растворяли в ДМФА, ДМАЦ, ДМСО или нитробензоле (концентрация — 0,5 г/10 мл растворителя) и нагревали при температуре кипения растворителя в течение 10 час. После охлаждения раствор полимера выливали в большой избыток серного эфира, отфильтровывали выпавший полимер, отмывали от растворителя и сушили в вакууме при 80—90°. Выход полимеров был близок к количественному.

Исследование деструкции полииамида под действием различных химических агентов. Необходимые количества полимера, растворителя (нитробензол, концентрация полимера 0,5 г/10 мл растворителя) и добавляемого вещества загружали в ампулы или конденсационные пробирки и прогревали в токе инертного газа (аргона) при 200° в течение 10 час. После охлаждения растворы полимеров выливали в серный эфир или метанол, полимер отфильтровывали и отмывали от нитробензола серным эфиром, от *m*-хлоранилина, анилинфталеина, бензойной кислоты и фталевого ангидрида — метанолом, от N-фенилфталимида — хлороформом. Полимеры сушили в вакууме при 80—90°. Выход полимеров во всех случаях был близок к количественному.

Из анализа на содержание хлора в образце полииамида, подвергнутом аминолизу *m*-хлоранилином,  $\eta_{in}$  которого составляла 0,15 дЛ/г, был рассчитан молекулярный вес полимера после деструкции, который оказался равным 2120, что отвечает тримеру. (Содержание Cl в данном образце составляло 1,62; 1,59%; вычислено для тримера Cl 1,67%).

Контрольным нагреванием анилинфталеина с *m*-хлоранилином в растворе в DMAЦ (170°, 10 час.) показано отсутствие реакции амина по лактонному циклу.

Бензоилирование поли-N,N'-(4,4'-дифениленфталид)-пиромеллитимида. Смесь 0,2 г полимера ( $\eta_{in} = 0,30$  дЛ/г)-5 мл нитробензола и 3 мл хлористого бензоила нагревали при 200° до полного перехода полимера в раствор. Охлажденный раствор выливали в серный эфир, выпавший хлопьевидный полимер светложелтого цвета многократно промывали серным эфиром и сушили в вакууме при 80—90°. Выход бензоилированного полимера 0,21 г,  $\eta_{in}$  в DMAЦ 0,39 дЛ/г. На полноту бензоилирования указывает отсутствие в ИК-спектре полимера поглощения в области 3200—3400 см<sup>-1</sup>, характерного для группы =NH.

## Выводы

1. Изучена химическая деструкция поли-N,N'-(4,4'-дифениленфталид)-пиромеллитимида в растворе в нитробензоле под действием следующих агентов: *m*-хлоранилина, анилинфталеина, бензойной кислоты, фталевого ангидрида и N-фенилфталимида.

2. Показано, что полипиромеллитимид анилинфталеина подвержен деструкции за счет аминолиза, но устойчив к реакциям ацидоза и обменным реакциям по имидному циклу.

3. Установлено, что при повышенных температурах полииамиды анилинфталеина деструктируются в среде диметилформамида, диметилтацетамида и диметилсульфоксида.

4. Показана возможность полимераналогических превращений полииамидов бензоилированием полипиромеллитимида имида анилинфталеина по группе =NH фталimidиновой группировки.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 IV 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
2. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князева, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Кулева, Г. А. Толпарова, А. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 38, 2728, 1965.
3. L. E. Amborski, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 2, 489, 1963.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
5. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
6. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
7. Б. А. Порай-Кошиц, П. М. Мастюков, Ж. общ. химии, 10, 629, 1940.
8. Б. А. Порай-Кошиц, В. Н. Верткина, Ж. общ. химии, 14, 365, 1944.

9. L. J. Bellamy, R. L. Williams, Spectrochim. acta, 9, 341, 1957.
10. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепочные полиамиды, Изд. АН СССР, 1962.
11. M. L. Bender, Y. L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.

---

## CHEMICAL BEHAVIOR OF AROMATIC POLYPYROMELLITEIMIDE

**S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, Ya. S. Vygodskii,  
B. V. Lokshin**

### S u m m a r y

It has been studied chemical degradation of poly-N,N'-(4,4'-diphenylenephtalide) pyromelliteimide caused by *m*-chloroaniline, anilinephthalein, N-phenylphthalimide, benzoic acid and phthalic anhydride and behaviour of polyimides in different solvents such as dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethylsulphoxide and nitrobenzene.