

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. T. Wiles, R. T. Bishop, P. A. Delvin, F. C. Horrige, C. W. Schroeder, W. E. Vaughan, Industr. and Engng Chem., 41, 1679, 1949.
2. В. Д. Енальев, В. В. Зайдева, Ю. С. Садовский, Т. Н. Садовская, З. Ф. Назарова, Высокомолек. соед., 7, 275, 1965.
3. F. H. Dickey, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1432, 1949.
4. З. Ф. Назарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. общ. химии, 34, 2430, 1964.
5. З. Ф. Назарова, Ю. Е. Бочарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. органич. химии, 2, 259, 1966.
6. W. Coorey, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
7. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
8. S. N. Magon, J. Appl. Polymer Sci., 5, 282, 1961.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИИМИДОВ ИЗ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

С. А. Закоцников, К. П. Померанцева, Л. Н. Емельянова

Известно, что наиболее термостойкие полииимида (ПИ) получаются из 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФЭ) и пиромеллитового диангидрида (ПМА). Но 4,4'-диаминодифениловый эфир — сравнительно дорогой реагент. Поэтому представляло интерес выяснить возможность и равнозначность его замены на более доступное соединение — 4,4'-диаминодифенилсульфид (ДС).

Физико-механические свойства ПИ, получаемых дегидратацией полиамидокислот (ПАК), в значительной степени определяются молекулярным весом исходных ПАК и тем, в какой степени он сохраняется при их дегидратации в ПИ. Синтез высокомолекулярных ПАК в каждом варианте выбранных мономеров отличается специфичностью и в основном обусловлен реакционной способностью последних. В предыдущих сообщениях [1, 2] нами уже описаны закономерности синтеза ПАК высокого молекулярного веса на примерах реакций ПМА с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДФМ), метафенилендиамином (МФД), ДФЭ и другими диаминами. Тем не менее мы считали необходимым проверить в этой работе общность установленных ранее закономерностей применительно к изучавшейся реакции ДС с ПМА. Необходимость подробного исследования условий синтеза ПАК очевидна и подтверждена появлением сообщения [3] об интересном аномальном случае синтеза ПАК из диангидрида 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты и диаминов.

Нами исследовано влияние температуры, концентрации исходных веществ и влажности растворителя (диметилформамида) на удельную вязкость ПАК в процессе синтеза. Полученные зависимости представлены на рис. 1.

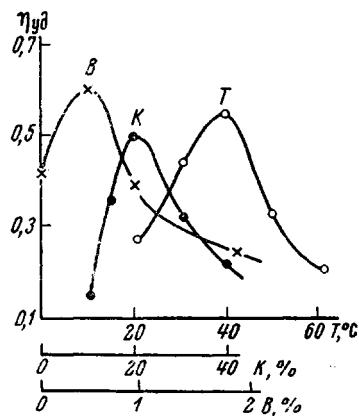


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости ПАК от температуры T , концентрации K и добавок воды B

Температура — один из наиболее важных факторов, обуславливающих величину молекулярного веса ПАК при полимеризации диангидрида с дигаминами. Было установлено, что с возрастанием температуры до 40° удельная вязкость ПАК увеличивается, а затем снижается (кривая 1, рис. 1). Это объясняется, как уже отмечено нами ранее, тем, что с повышением температуры до 40° скорость полимеризации возрастает, а побочные реак-

Свойства полиимидных пленок

Структурное звено полиимida	Физико-механические и электрические показатели полиимидных пленок				
	ПП, кг/см ²	ОУ, %	УОС, ом·см	tg δ при 10 ⁶ Гц	СПН, кВ/мкм
<chem>>Nc1ccc(cc1)-S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(c3ccc(cc3)C(=O)c4cc(C(=O)c5ccccc5)cc4)C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4cc(C(=O)c5ccccc5)cc4...</chem>	1200	21	1,0 · 10 ¹⁶	0,005	140
<chem>>Nc1ccc(cc1)-O(=O)c2ccc(cc2)N(c3ccc(cc3)C(=O)c4cc(C(=O)c5ccccc5)cc4)C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4cc(C(=O)c5ccccc5)cc4...</chem>	1200	20	1,9 · 10 ¹⁶	0,001	140
<chem>>Nc1ccc(cc1)-CH2-c2ccc(cc2)N(c3ccc(cc3)C(=O)c4cc(C(=O)c5ccccc5)cc4)C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4cc(C(=O)c5ccccc5)cc4...</chem>	1020	22	1,1 · 10 ¹⁷	0,004	85
<chem>>Nc1ccc(cc1)-N(c2ccc(cc2)C(=O)c3cc(C(=O)c4ccccc4)cc3)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)c3cc(C(=O)c4ccccc4)cc3...</chem>	920	20	3,3 · 10 ¹³	0,004	80

* ПП — предел прочности при разрыве; ОУ — относительное удлинение; УОС — удельное объемное сопротивление; tg δ — тангенс угла диэлектрических погерь; СПН — среднее пробивное напряжение.

ции циклизации и гидролиза ПАК невелики и отрицательного влияния на рост ПАК не оказывают. При дальнейшем возрастании температуры реакции имидизации и гидролиза становятся преобладающими над полимеризацией и приводят к понижению молекулярного веса ПАК.

Большое влияние на молекулярный вес ПАК оказывает общая концентрация реагирующих веществ в диметилформамиде. Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация реагентов составляет 20% (кривая 2, рис. 1). В условиях низкой концентрации диамина в диметилформамиде, согласно закону действия масс, процесс комплексообразования его с ПМА имеет превалирующее значение по сравнению с полиимидированием. Это влечет за собой затруднение взаимодействия мономеров и достижения высокого значения удельной вязкости ПАК. Увеличение концентрации реагентов свыше 20% также приводит к снижению удельной вязкости ПАК. Последнее объясняется ухудшением диффузии реагентов и передачи тепла в сфере реакции.

Проверка эффекта гидролиза при синтезе ПАК в диметилформамиде с 0,3%-ной влажностью показала наличие оптимума в значении удельной вязкости, приходящейся на 0,5% воды (кривая 3, рис. 1). Влияние воды при отсутствии дополнительных исследований пока трудно объяснить.

Полученные данные о полимеризации ПМА с ДС подтверждают общий характер закономерностей синтеза ПАК, описанных нами ранее [1].

При проведении синтезов нами было замечено, что ДС при длительном контакте с воздухом терял свою активность, по-видимому, вследствие реакций окисления. Легкая окисляемость ДС — факт не в пользу его как заменителя 4,4'-диаминодифенилооксида.

Из раствора синтезированных ПАК отливали пленки на стеклянной подложке, высушивали их при комнатной температуре и свободно отделяли от нее. Поскольку пленки ПАК не выдерживали тепловую циклизацию в ПИ без разрушения, их обрабатывали в смеси бензол — пиридин — уксус-

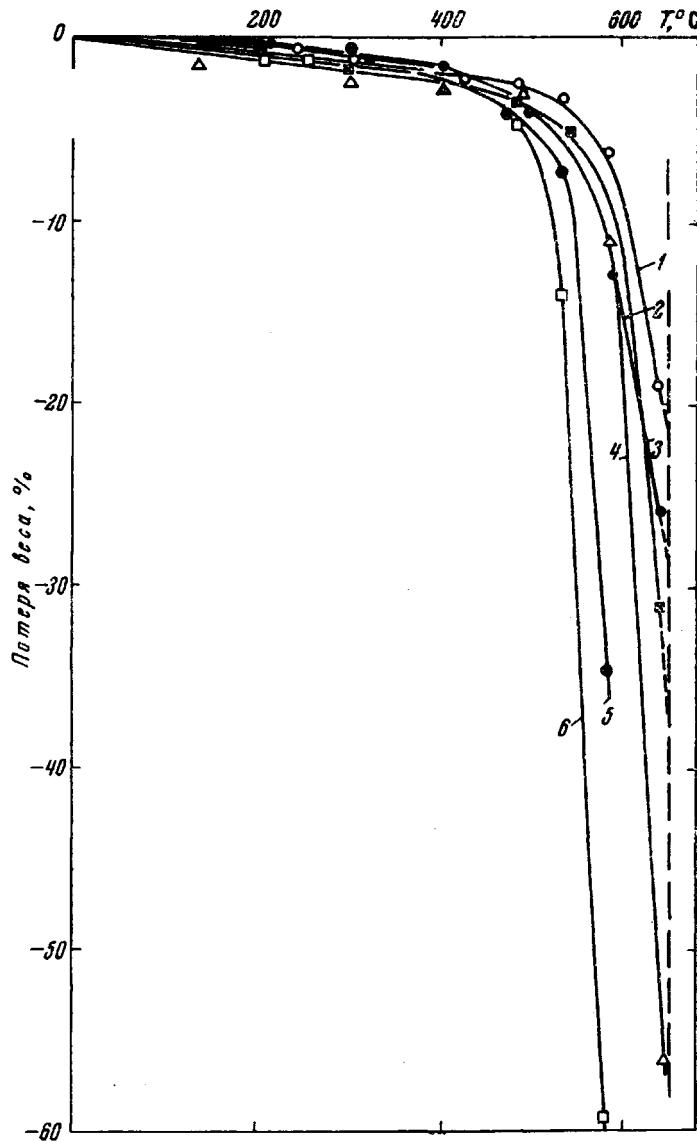


Рис. 2. Зависимость потери веса пленок ПИ от температуры для образцов, полученных из ПМА и диаминов:

1 — ДС; 2 — ДФЭ; 3 — МФД; 4 — ДФМ, $\eta_{уд} = 0,5$, 250°; 5 — ДФЭ, $\eta_{уд} = 0,5$, 300°; 6 — ДФЭ, $\eta_{уд} = 1,8$, 300°

ный ангидрид соответственно в соотношении 2 : 2 : 1. После получасовой обработки в указанной смеси пленку высушивали в вакууме при 280°.

Свойства пленки поли-4,4'-дифенилсульфидпиромеллитимида и некоторых других, полученных нами для сравнения, приведены в таблице. Как видно из таблицы, по физико-механическим показателям пленки поли-4,4'-дифенилсульфидпиромеллитимида находятся на уровне прочих пленок.

Представляло определенный интерес сравнить полученные пленки по термостабильности. Для этого образцы ПИ пленок, полученные дегидратацией ПАК в вакууме при 5 мм и 250° в течение 60 мин., обрабатывали в муфеле на воздухе в течение 5 мин. в интервале температур от 200 до 650° и определяли потерю веса (рис. 2). При сравнении кривых рис. 2 следует, что наиболее резкое разложение наблюдается у пленок при нагревании около 475°, что согласуется с данными [4, 5]. При экстраполировании кривых 1—4 до ординаты, соответствующей значению 650°, следует, что термостабильность пленок в ряду ПИ, полученных из ПМА и диаминов, убывает соответственно: ДС — ПМА > ДФЭ — ПМА > МФД — ПМА > ДФМ — ПМА.

Для проверки влияния молекулярного веса ПАК и длительности режима дегидратации на термостабильность ПИ изучали образцы пленок из ПМА и ДФЭ с удельными вязкостями 0,5 и 1,8. Пленки получали дегидратацией ПАК в вакууме при 80° в течение 1 часа и дополнительно обрабатывали в муфеле при 300° в течение 1 часа. Наиболее высокомолекулярный образец оказался менее термостабильным, чем сравниваемый низкомолекулярный (кривые 6 и 5, рис. 2). Длительная тепловая обработка ПИ пленок при высоких температурах хотя и способствует повышению прочностных показателей, но снижает их термостабильность.

Несколько повышенная термостабильность ПИ на основе ДС — ПМА связана, вероятно, с переходом их молекул при нагревании в присутствии воздуха в более термостабильную форму при окислении мостиковой серы в сульфонный радикал.

Экспериментальная часть

Температуры плавления исходных соединений: пиromеллитовый диангидрид 286°, 4,4'-диаминодифенилсульфид 98°, метафенилендиамин 65°, 4,4'-диаминодифенилметан 90° и 4,4'-диаминодифенилоксид 190°. Полимеризацию проводили в среде диметилформамида в колбах емкостью 50 мл, снабженных магнитными мешалками. Удельную вязкость определяли в вискозиметре Оствальда-Пинкевича с диаметром капилляра 0,6 мм в диметилформамиде при концентрации 0,5 вес. % при 20°.

Выводы

1. Изучены условия синтеза полиамидокислот из пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилсульфида.
2. Химической дегидратацией поли-4,4'-дифенилсульфидпиromеллитамидокислот получены полиимидные пленки и дана сравнительная оценка их физико-механических показателей и термостойкости.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
14 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Закошников, К. И. Власова, Г. М. Зубарева, Пласт. массы, 1966, № 1, 14.
2. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, 1966, № 4, 9.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаэр, Хусейн Хамид Махомед Али Аль-Суфи, Высокомолек. соед., 8, 1440, 1966.
4. S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 66, 382, 1963.
5. N. W. Todd, F. A. Wolff, Mater. Design. Eng., 60, 86, 1964.