

УДК 541.64 : 678.675 : 678.01 : 54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ
ИХ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, В. Н. Федына

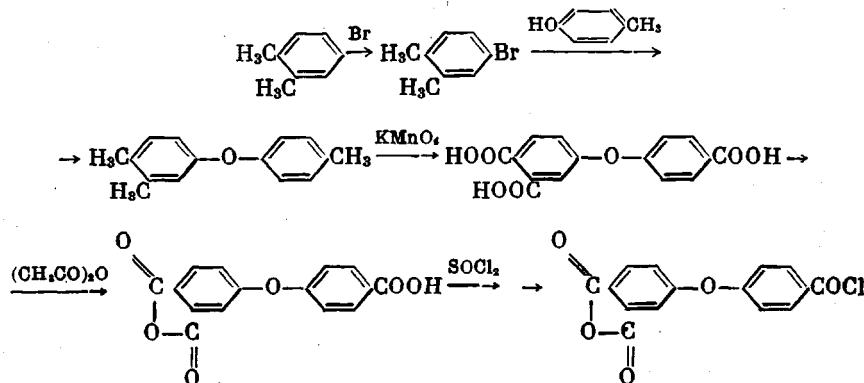
В связи с возрастающим интересом к термостойким полимерным материалам широкое применение получила реакция поликлодегидратации, приводящая к образованию полимеров с гетероциклами в основной цепи. К таким полимерам относятся полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы и другие гетероциклические полимеры, отличающиеся высокой термостойкостью.

Однако многие упомянутые выше термостойкие полимеры не обладают достаточной эластичностью, хрупки и плохо поддаются переработке. В связи с этим предпринимаются попытки модифицировать гетероциклические полимеры введением в их макромолекулы групп атомов, обеспечивающих повышенную эластичность и расположенных между основными звеньями, содержащими гетероциклы. Так, например, получены полиамидоимиды [1—3], полиимидоэфиры [4—7], полисилоксанимиды [8] и др.

В данной работе описывается синтез и исследование полиамидокислот и образующихся из них полиамидоимидов. Для получения полиамидоимидов можно применять как исходные вещества, уже содержащие готовую амидную или имидную «заготовку», так и вещества, обладающие двумя различными реакционноспособными группами, например, ангидридокислоты и хлорангидридоангидриды. Применение хлорангидридоангидридов имеет то преимущество, что взаимодействие с диаминами сразу приводит к образованию полиамидокислот.

В данной работе в качестве трехфункционального компонента был использован 3,4-ангидридо-4'-хлорангидридодифенилоксид (АХАДФО).

Синтез соединения осуществляли по схеме [9, 10]:



Нами была предпринята попытка оценить относительную реакционную способность хлорангидридной и ангидридной групп в условиях низкотемпературной поликонденсации на системах: фталевый ангидрид — анилин (I) и хлористый бензоил — анилин (II).

С целью приближения условий образования модельных соединений к условиям синтеза и полимеров реакцию проводили в диметилацетамиде (ДМАА) при различных температурах в течение 2 час.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, для системы I реакция не заканчивалась получением продукта с теоретически вычисленным кислотным числом (к.ч.).

В интервале от -20 до 20° наблюдалось уменьшение кислотного числа, т. е. увеличивалась степень завершенности реакции. Исключением являются результаты опыта, проведенного при 40° , где степень завершенности ниже, чем при -20° . Эта зависимость кислотного числа от температуры реакции определяется, по-видимому, механизмом реакции. Как известно, ангидриды с растворителями электронодонорного типа образуют комплексы, устойчивость которых зависит от температуры. Можно предполагать, что при температурах ниже 0° комплексы фталевого ангидрида с DMAA настолько устойчивы, что реакция с анилином практически не имеет места. При повышении температуры до 0° и затем до 20° реакционная способность этих комплексов возрастает, и анилин

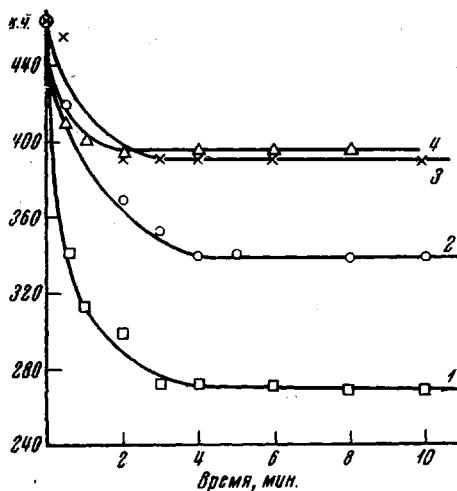


Рис. 1. Изменение кислотных чисел (к.ч.) во времени при различных температурах при реакции фталевого ангидрида с анилином в DMAA:

1 — 20° , 2 — 0° , 3 — -20° , 4 — -40°

почти полностью вступает в реакцию с анилином. При 40° ангидрид, по-видимому, не образует реакционноспособного комплекса с ангидридом, в связи с чем реакция протекает с малой степенью завершения.

В соответствии с полученными результатами реакцию ангидридов с ароматическими аминами в DMAA целесообразно проводить при ступенчатом повышении температуры, т. е. начинать в условиях максимального образования комплекса ангидрида с DMAA и заканчивать при оптимальной температуре, соответствующей максимальной скорости взаимодействия этого комплекса с амином. Изменение кислотного числа реакционной смеси в результате взаимодействия фталевого ангидрида с анилином при постепенном повышении температуры и выдержке при каждой температуре в течение 5 мин. таковы:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	20	40	60
Кислотное число *	340	232	232	232
То же	—	270	270	269
» »	—	—	398	398

Кислотное число при 100%-ном превращении должно составлять 232,3.

Таким образом, наибольшая степень завершенности реакции наблюдается при ступенчатом повышении температуры от 0 до 60° .

* Кислотное число — количество mg KOH , необходимое для нейтрализации ангидридной группы и карбоксильной группы, образующейся при реакции с анилином в 1 г исследуемого вещества.

В модельной реакции анилина с хлористым бензоилом, протекающей очень быстро (за 1–2 мин.), степень завершенности реакции очень высока и почти не зависит от температуры. Кислотное число реакционной смеси при постепенном повышении температуры и выдержке при каждой температуре в течение 5 мин. изменяется следующим образом:

Температура, °С	0	20	40	60
Кислотное число	290	273	257	240
То же	—	257	239,2	239,8

Кислотное число при 100%-ном превращении должно составлять 239,7*. Учитывая закономерности, имеющие место при реакции анилина с фта-

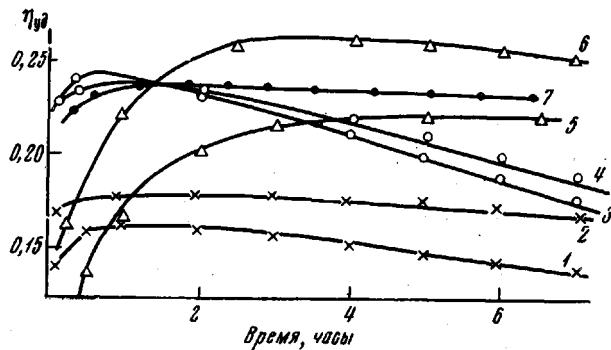


Рис. 2. Изменение удельной вязкости 0,5%-ных растворов полиамидокислот в ДМФА при 25° от продолжительности реакции, синтезированных из АХДФО и ароматических диаминов в ДМАА и смеси ДМАА + толуол:

1, 2 — АХДФО + ДАДФМ; 3, 4 — АХДФО + ДАДФО; 5, 6 — АХДФО + бензидин; 7 — АХДФО + ДАДФО (в ДМАА + толуол = 1:1); 1, 3, 5 — 20°; 2, 4, 6, 7 — 60°

левым ангидридом и хлористым бензоилом, мы изучали реакцию АХДФО с ароматическими диаминами в ДМАА.

Из полученных данных, представленных на рис. 2, видно, что при указанных условиях синтеза полиамидокислот из АХДФО и 4,4'-диамино-дифенилметана (ДАДФМ), а также 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО) реакция заканчивается в течение 15–30 мин., в то время как взаимодействие с бензидином заканчивается лишь через несколько часов. Этим обстоятельством, по-видимому, и можно объяснить относительно большое различие в значениях вязкости полиамидокислоты, полученной на основе бензидина при 20 и 60°. При синтезе полиамидокислот на основе ДАДФМ и ДАДФО, температура реакционной смеси повышается на 10–15° в первые минуты реакции за счет экзотермического эффекта. В случае синтеза полиамидокислоты на основе бензидина реакция протекает медленнее и такого резкого повышения температуры не наблюдается.

Изучение зависимости удельной вязкости раствора полимера от концентрации реагирующих компонентов показало, что значение вязкости практически не меняется при изменении концентрации (рис. 3). Это обстоятельство дает возможность проводить синтез полиамидокислот при максимально высоких концентрациях исходных веществ.

В зависимости от продолжительности реакции в некоторых случаях (рис. 2) наблюдается падение вязкости раствора полиамидокислоты, что согласуется с литературными данными о деструкции полиамидокислот на основе диангидридов под действием ДММА [11].

* Кислотное число в данном случае — количество мг КОН, пошедшее на нейтрализацию хлорангидридной группы и HCl, выделяющегося при реакции с анилином.

Это явление удалось устранить, используя в качестве растворителя смесь ДМАА и толуола. Удельная вязкость полимера, образующегося в этой смеси, не изменялась от времени (рис. 2, кривая 7, и рис. 4).

По-видимому, используя в качестве добавки к нуклеофильному растворителю инертный растворитель, можно предотвратить деструкцию полiamидокислот.

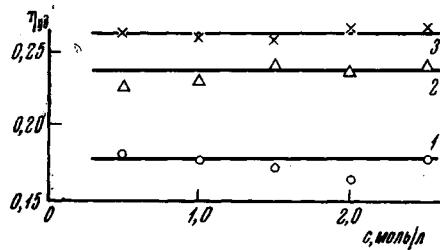


Рис. 3

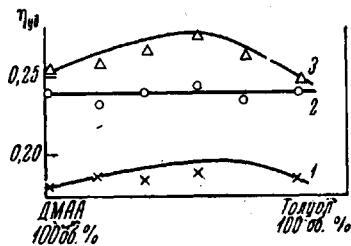


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов полiamидокислот в ДМФА от суммарной концентрации (c) исходных веществ.
1 — АХАДФО + ДАДФМ; 2 — АХАДФО + ДАДФО; 3 — АХАДФО + бензидин

Рис. 4. Изменение удельной вязкости 0,5%-ных растворов полiamидокислот в ДМФА от соотношения ДМАА : толуол, синтезированных из:
1 — АХАДФО + ДАДФМ; 2 — АХАДФО + ДАДФО; 3 — АХАДФО + бензидин

Подобно деструкции полiamидокислот, полученных из диангидридов [12], в наших системах также наблюдается деструкция полiamидокислот в растворе H_2SO_4 с течением времени (рис. 5). Таким образом, определение вязкости раствора полiamидокислоты в H_2SO_4 не дает возможности оценить ее действительный молекулярный вес.

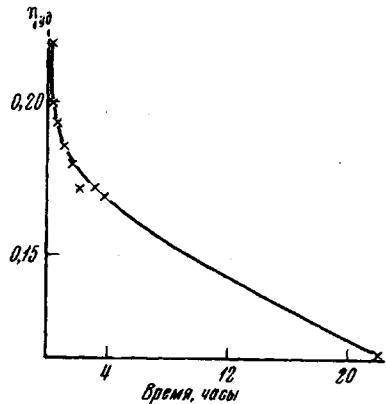


Рис. 5

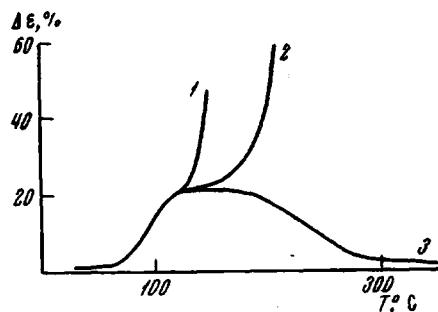


Рис. 6

Рис. 5. Изменение удельной вязкости 0,5%-ного раствора поламидокислоты на основе бензидина и АХАДФО в H_2SO_4 во времени

Рис. 6. Термомеханические свойства поламидокислоты на основе ДАДФО и АХАДФО. Консистометр Хепплера, нагрузка 1,5 кг/см² при различной скорости повышения температуры (град/мин):
1 — 2; 2 — 1; 3 — 0,5°

Термомеханические кривые, снятые при периодической нагрузке на консистометре Хепплера при различной скорости повышения температуры (рис. 6), дают возможность судить не только о температуре, при которой происходит циклодегидратация, но и о времени, в течение которого поламидокислота переходит в поламидоимид. При скорости повышения температуры 2°/мин. наблюдается кривая, характеризующая свойства поли-

амидокислоты; при скорости повышения температуры 1 град/мин, по-видимому, частично происходит циклодегидратация и температура текучести сдвинута вследствие этого в область более высоких температур.

Дальнейшее уменьшение скорости подъема температуры до 0,5°/мин дает возможность провести циклодегидратацию более полно, что приводит к исчезновению высокоэластической области (рис. 6, кривая 3).

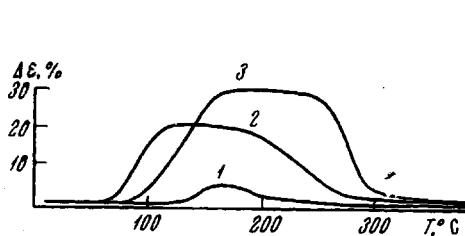


Рис. 7

Рис. 7. Термомеханические свойства полиамидокислот на основе АХАДФО и:
1 — бензидина; 2 — ДАДФО; 3 — ДАДФМ

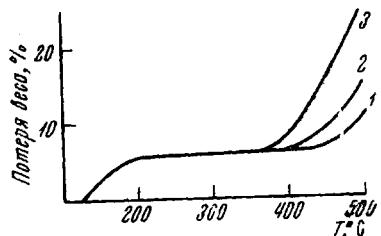


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость изменения веса от температуры для полиамидокислот на основе АХАДФО и:
1 — бензидина; 2 — ДАДФО; 3 — ДАДФМ

На рис. 7 показана зависимость деформации полиамидокислот на основе ДАДФО и ДАДФМ от температуры при скорости подъема температуры 0,5°/мин и на основе бензидина при скорости повышения температуры 1°/мин.

Термогравиметрический анализ подтверждает (рис. 8), что циклодегидратация начинается около 150°.

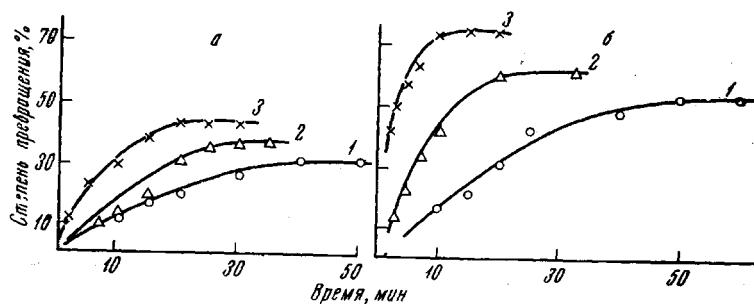


Рис. 9. Зависимость степени циклизации полиамидокислот на основе АХАДФО + ДАДФМ (а); АХАДФО + ДАДФО (б); АХАДФО + бензидина (в) от времени при различных температурах:
1 — 200; 2 — 250; 3 — 300°

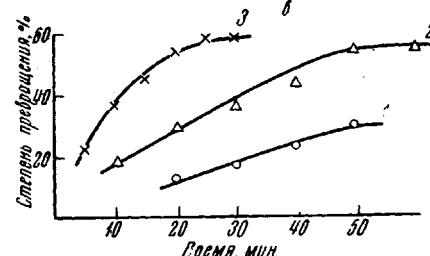


Рис. 9. Зависимость степени циклизации полиамидокислот на основе АХАДФО + ДАДФМ (а); АХАДФО + ДАДФО (б); АХАДФО + бензидина (в) от времени при различных температурах:
1 — 200; 2 — 250; 3 — 300°

Эти данные дают возможность более глубоко изучить процесс имидизации полиамидокислот.

Полициклогидратация. Превращение полиамидокислот в полииимида можно осуществить двумя способами: действием водоотнимающих агентов или нагреванием при высокой температуре. При этом теоретически возможна внутримолекулярная циклодегидратация с образованием линейного

полимера и межмолекулярная с образованием полимера пространственной структуры.

Определить характер реакции, как известно, можно путем изучения ее кинетики. Кинетика в данной работе была исследована на весах типа Мак-Бена.

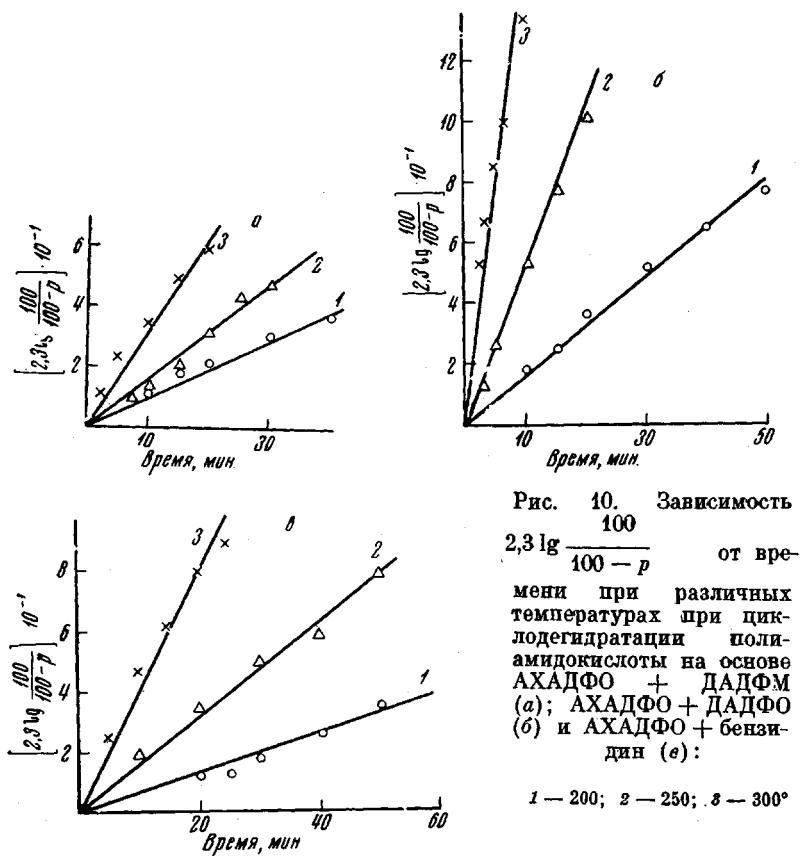


Рис. 10. Зависимость
 $2,3 \lg \frac{100}{100-p}$ от вре-
 мени при различных
 температурах при цик-
 лодегидратации поли-
 амидокислоты на основе
 АХАДФО + ДАДФМ
 (а); АХАДФО + ДАДФО
 (б) и АХАДФО + бензи-
 дин (с):

Для этой цели образцы полiamидокислот предварительно высушивали в вакууме (0,5—1 мм) при 80° до постоянного веса. Имидизацию каждого образца проводили при трех температурах. Полученные результаты приведены на рис. 9—11. Линейная зависимость $2,3 \lg \frac{100}{100-p}$ от времени указывает, что полициклодегидратация протекает по первому порядку.

Константы скоростей и энергия активации имидизации полiamидокислот

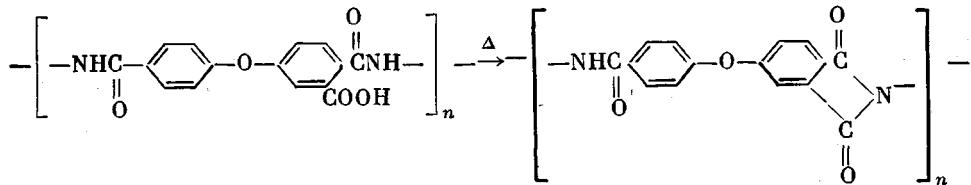
Структурное звено полiamидокислоты	Константа скорости реакции	E , ккал/моль
$-[-OC\text{---}\text{Ar}\text{---}O\text{---}\text{Ar}\text{---}CONH\text{---}\text{Ar}\text{---}CH_2\text{---}\text{Ar}\text{---}NH-]_n$	$k_{200} = 0,090$ $k_{250} = 0,016$ $k_{300} = 0,031$	6,62
$-[-OC\text{---}\text{Ar}\text{---}O\text{---}\text{Ar}\text{---}CONH\text{---}\text{Ar}\text{---}O\text{---}\text{Ar}\text{---}NH-]_n$	$k_{200} = 0,016$ $k_{250} = 0,055$ $k_{300} = 0,135$	11,4
$-[-OC\text{---}\text{Ar}\text{---}O\text{---}\text{Ar}\text{---}CONH\text{---}\text{Ar}\text{---}O\text{---}\text{Ar}\text{---}NH-]_n$	$k_{200} = 0,0061$ $k_{250} = 0,0162$ $k_{300} = 0,0394$	10,0

$$\text{По формуле } \tau_1 = \frac{1}{k_1} \cdot 2,3 \lg \frac{100}{100 - p} \quad \text{для реакций первого порядка}$$

были рассчитаны константы скоростей реакции. Так как график зависимости $2,3 \lg k$ от $1/T$ выражается прямой линией, то это позволяет нам вычислить энергию активации (E), принимая два любых отношения константы скоростей при соответствующих температурах по формуле

$$2,3 \lg \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = A(1/T_2 - 1/T_1); \quad E = R \cdot A$$

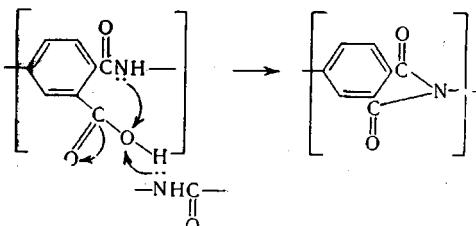
Найденные энергии активации для перевода полиамиокислот в полiamидоимиды



несколько ниже, чем энергия активации реакции образования полиимидов (табл.).

Это явление мы объясняем активирующим влиянием остающейся амидной группы $-\left(-\overset{\parallel}{\text{NHC}}-\right)-$, обладающей нуклеофильным характером и,

при благоприятном расположении по отношению к карбоксильной группе, способной катализировать реакцию циклодегидратации:



Подобное предположение о катализическом влиянии соединений, содержащих нуклеофильные или электрофильные группы, высказано Свеном и Броуном при исследовании реакций двух соединений, одно из которых обладает нуклеофильным или электрофильным характером [13]. Однако в работе [14] пытаются связать зависимость легкости циклизации полиоксамидов в полибензоксазолы, а, следовательно, и величину константы скорости с гибкостью макромолекул. Нам кажется, такой вывод не соответствует действительности хотя бы потому, что реакция циклодегидратации как полиоксамидов в полибензоксазолы, так и полiamидокислот в полимиды — реакция внутримолекулярная и не может зависеть от подвижности остальной части макромолекулы.

Более того, другие данные о циклодегидратации [15] не подтверждают высказанного в [14] предположения.

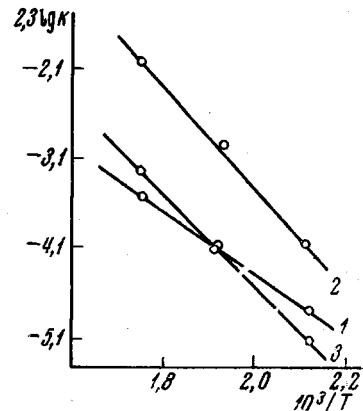


Рис. 11. Зависимость $2,3 \lg k$ от $1/T$ при циклодегидратации полиамиокислот на основе АХАДФО и: 1 — ДАДФМ; 2 — ДАДФО; 3 — бензидина

Экспериментальная часть

3,4-Ангидридо-4'-хлорангидридифенилоксид [10], (АХАДФО), т. пл. 128—129°.

Найдено, %: Cl 11,70; кислотное число 744,0.
C₁₅H₁₂O₂Cl. Вычислено, %: Cl 11,73; кислотное число 740,5.

Диамины перекристаллизовывали до постоянной температуры плавления.

Бензидин, т. пл. 127—128°, по литературным данным т. пл. 128°. 4,4'-Диаминодифенилоксид, т. пл. 185—186°, по литературным данным т. пл. 185—186°.

4,4'-Диаминодифенилметан, т. пл. 91,5—92,5°, по литературным данным т. пл. 93°.

Исследование синтеза модельных соединений. Предварительно приготовленные эквимолекулярные растворы фталевого ангидрида и анилина, а также анилина и хлористого бензоила в ДМАА термостатировали при заданной температуре и затем смешивали. Через определенные интервалы времени отбирали пробы реакционной смеси, которые выливали в титрованный раствор щелочи и обратным титрованием определяли количество свободной щелочи.

Синтез полиамидокислот. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подвода азота, очищенного от O₂, помещали ДМАА, в который постепенно небольшими порциями добавляли взятые в эквимолекулярном соотношении диамин и ангидридохлорангидрид.

Образовавшуюся полиамидокислоту осаждали из раствора в ДМАА ацетоном, отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали в вакууме при 50—60° до постоянного веса.

Полициклогидратация. Изучение кинетики циклогидратации полиамидокислот проводили на весах типа Мак-Бена. Основной частью прибора является вольфрамовая спираль, предварительно откалиброванная. Остаточное давление в рабочей камере в процессе измерения составляло 2·10⁻² мм. Обогрев производили с помощью термостата. Навеску полиамидокислоты помещали в специальную кварцевую чашку, которую подвешивали с помощью кварцевого крючка на конец спирали. Изменения длины спирали, соответствующие определенным потерям в весе, регистрировали с помощью микрокатетометра типа МК-6.

Выводы

1. Изучены условия и особенности синтеза модельных соединений — монофениламида фталевой кислоты и фенилбензамида и оценена сравнительная реакционная способность анилина в реакциях с фталевым ангидридом и бензоилхлоридом.

2. Изучены условия и особенности синтеза полиамидокислот из ароматических диаминов и ацилирующего агента, содержащего одновременно хлорангидридную и ангидридную группы (3,4-ангидридо-4'-хлорангидридофенилоксида).

3. Изучена кинетика циклогидратации полиамидокислот в полиамидиомиды и показано, что это внутримолекулярная реакция, протекающая по первому порядку с энергией активации от 6,6 до 11,4 ккал/моль.

4. Высказано предположение, что амидная группа активирует реакцию циклогидратации.

5. Показано, что введение инертного растворителя в электронодонорный растворитель позволяет стабилизировать вязкость полиамидокислот

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Neith. Appl., 6, 400, 422; Chem. Abstrs, 62, 1817, 1965.
2. Англ. пат. 1 032 649; Chem. Abstrs, 65, 13 904, 1966.
3. H. W. Coowler, J. R. Caldwell. Франц, пат. 1450704, 1966; Chem. Abstrs, 66, 76553, 1967.
4. Франц, пат. 1 430 968; Chem. Abstrs, 66, 3036, 1967.
5. Пат. США 3 274 159; Chem. Abstrs, 66, 29 421, 1967.
6. Франц, пат. 1 422 925; Chem. Abstrs, 66, 29 545, 1967.
7. Пат. США 3 326 851; Chem. Abstrs, 66, 64 908, 1967.
8. Пат. США 3 325 450; Chem. Abstrs, 66, 64 913, 1967.
9. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, Ж. органич. химии, 2, 1058, 1966.

10. Ю. С. Колесников, О. Я. Федотова, В. Н. Федына, Э. В. Фирсова, АВТ. свид. 229487, 1968.
 11. Л. В. Фрост, И. Кессе, Химия и технология полимеров, 1965, № 1, 77.
 12. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Berg, B. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
 13. C. G. Swain, J. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2538, 1952.
 14. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 9, 1914, 1967.
 15. Э. И. Хоффбаум, Диссертация, 1966.
-

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYAMIDOACIDS AND THEIR CYCLODEHYDRATION

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, V. N. Fedyne

Summary

Synthesis of polyamidoacids from 3,4-anhydro-4'-chloroanhydride diphenyloxide and 4,4-diaminodiphenylmethane, 4,4-diaminodiphenyloxide and benzidine has been described. Cyclodehydration of the polyamidoacids has been studied. The polyamidoimides show high enough heat resistance.