

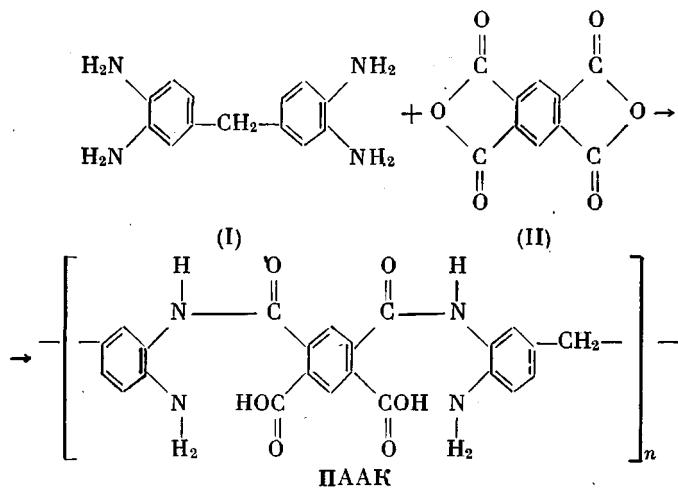
УДК 541.64:678.675

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА
ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ

*В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, М. М. Тепляков,
Р. Д. Федорова, Б. В. Волков*

В настоящее время за рубежом и в Советском Союзе ведутся интенсивные исследования в области синтеза полимеров на основе ароматических тетрааминов и диангидридов тетракарбоновых кислот [1—14]. Наиболее интересные результаты были получены при двухстадийном синтезе с использованием растворителей, что позволило получать линейные растворимые полимеры (полиаминоамидокислоты), способные к циклодегидратации при высоких температурах [2—6]. Во многих работах рассмотрены вопросы, связанные с циклизацией полиаминоамидокислот, и исследованы процессы термической и термоокислительной деструкции [1—14], однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии условий синтеза на молекулярный вес рассматриваемых полимеров. В связи с этим нами предпринята попытка определить характер влияния некоторых факторов на молекулярный вес полиаминоамидокислот, что оценивалось по величине приведенной вязкости растворов получаемых полимеров.

В качестве объекта для исследования нами были использованы 3,3'4,4'-тетрааминодифенилметан (I) и диангидрид пиromеллитовой кислоты (II). Схему реакции условно можно представить следующим образом:



Синтез полиаминоамидокислот (ПААК) проводили в инертной атмосфере (в азоте) при температурах $-30 - +20^\circ$ в полярных растворителях: N,N-диметилформамиде (ДМФА), N,N-диметилацетамиде (ДМАА) и N-метил-2-пирролидоне (НМП).

На рис. 1, а приведены результаты определения приведенной вязкости растворов ПААК в ДМФА в зависимости от температуры реакции. Из ри-

сунка видно, что ПААК с наибольшей вязкостью получается при выполнении поликонденсации при -20° , причем постепенное введение 5%-ного избытка раствора II в реакционную смесь приводит к значительному возрастанию вязкости в области $-30 - 0^{\circ}$. Полученные ПААК растворимы в очень полярных органических растворителях (ДМФА, ДМАА, НМП и др.). Введение избытка II свыше 5% приводит к гелеобразованию. Возрастание вязкости при постепенном введении избытка раствора II до 5% и последующее гелеобразование при большем избытке II (см. рис. 1, а) можно, по-

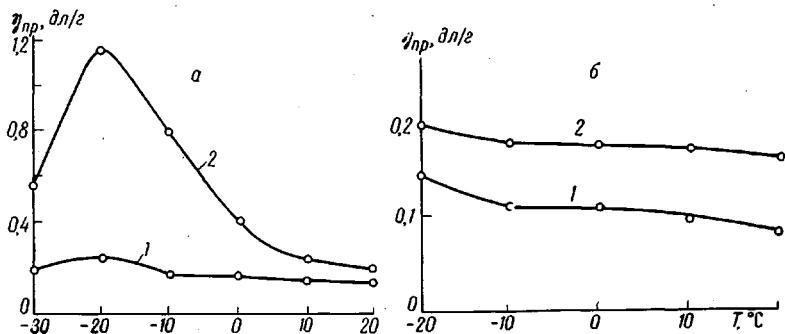


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости полиаминоимидокислот, полученных в ДМФА (а) и в НМП (б), в зависимости от температуры:
1 — эквимолярное соотношение компонентов, 2 — 5%-ный избыток диангидрида пиромеллитовой кислоты

видимому, объяснить тем, что в реакции с II участвуют не две, а большее количество аминогрупп I, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения I : II; поэтому избыток II компенсирует «перерасход» ангидридных групп и способствует увеличению молекулярного веса. То, что в реакции с одной молекулой II могут принять участие не две аминогруппы тетраамина, а больше, подтверждается данными Телешова и Праведникова [6], наблюдавших значительное гелеобразование при введении твердого диангидрида в раствор 3,3'-диаминобензидина в ДМФА (аналогичный результат наблюдался и нами для системы I + II), тогда как по данным Валлаха [15] при синтезе полиаминоимидокислот на основе диамина и диангидрида наибольший молекулярный вес достигается при использовании твердого диангидрида.

Из рис. 1, а видно, что при повышении температуры до комнатной вязкость растворов ПААК, полученных при избытке II, резко уменьшается, приближаясь к величинам, соответствующим ПААК, полученным при стехиометрическом соотношении. С другой стороны, понижение температуры реакции ниже -20° также приводит к уменьшению вязкости. Первый результат можно объяснить возрастанием скорости побочных реакций, приводящих к разветвлению цепей с ростом температуры, а второй — уменьшением скорости поликонденсации вообще при сильном понижении температуры.

При синтезе ПААК в ДМАА наблюдались аналогичные закономерности. При использовании НМП в качестве растворителя при проведении реакции вязкость растворов ПААК была довольно низкой (см. рис. 1, б) и ее величина практически не изменялась с изменением температуры. Введение 5%-ного избытка II незначительно повышало вязкость.

Существенное влияние на молекулярный вес ПААК оказывает концентрация реагентов (см. рис. 2). Так, увеличение концентрации I от 0,07 до 0,14 г/мл приводит к возрастанию приведенной вязкости растворов ПААК от 0,20 до $\sim 1,20$ дL/g; дальнейшее повышение концентрации I вызывает гелеобразование.

Зависимость приведенной вязкости растворов ПААК в ДМФА от избытка II приведена ниже.

Мол. избыток II, %	0,0	2,0	5,0	>5,0
$\eta_{\text{пр}}$	0,20	0,76	1,16	гель

Введение избытка II до определенного предела (5,0%) приводит к возрастанию молекулярного веса полимера при сохранении растворимости; дальнейшее увеличение избытка II (>5,0%) сопровождается гелеобразованием.

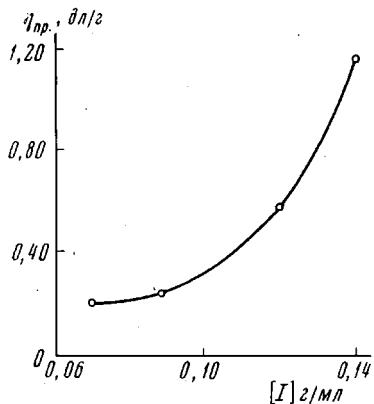


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости ПААК в зависимости от концентрации [I] в ДМФА при -20°

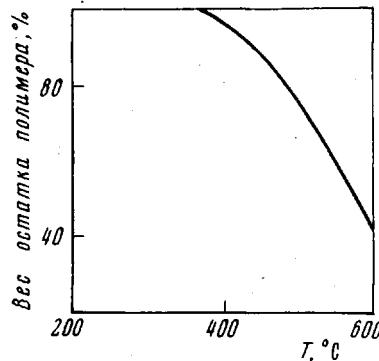


Рис. 3. Динамический термогравиметрический анализ полибензоиленбензимидазола (на воздухе; скорость подъема температуры 6 град/мин)

Из растворов ПААК в ДМФА и ДМАА получены светло-желтые эластичные пленки, которые при прогреве в вакууме (10^{-3} мм) при 300° в течение 3 час. приобретают вишнево-красную окраску. Процесс термической циклодегидратации приводит к увеличению разрывной прочности пленок с 700 до 1100 кГ/см^2 при относительном удлинении циклизованного полимера 25% (в случае ПААК с приведенной вязкостью в ДМАА 1,13). Удельная ударная вязкость образцов, отпрессованных из ненаполненного циклизованного полимера, полученного из ПААК с приведенной вязкостью 1,13, составляет $\sim 4 \text{ кГ см/см}^2$.

По данным термогравиметрического анализа (нагревание на воздухе со скоростью подъема температуры 6 град/мин), потери в весе наблюдаются в области 350 — 360° (см. рис. 3), что соответствует результату, полученному Доуансом и Марвелом [1].

Экспериментальная часть

Исходные соединения. 3,3'-4,4'-Тетрааминодифенилметан (I) получен восстановлением 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметана с помощью гидразингидрата по методу, описанному нами ранее [16], т. пл. 139—140°.

Диангидрид циромеллитовой кислоты (II) очищали двукратной сублимацией в вакууме; т. пл. 285,5—287°. По литературным данным т. пл. 284—286° [4].

Растворители. ДМФА двое суток выдерживали над пятиокисью фосфора, затем деканттировали, добавляли свежую порцию P_2O_5 и перегоняли, собирая фракцию, кипящую при 153° , $n_D^{25} 1,4272$. По литературным данным т. кип. ДМФА при 760 мм 153° , $n_D^{25} 1,4269$ [17].

ДМАА двое суток выдерживали над P_2O_5 и перегоняли над P_2O_5 при 15 — 20 мм , собирая фракцию с т. кип. 90 — 98° , $n_D^{25} 1,4352$. По литературным данным $n_D^{25} 1,4351$ [17].

НМП двое суток выдерживали над P_2O_5 и перегоняли над P_2O_5 при $4,5$ — $2,0 \text{ мм}$, собирая фракцию с т. кип. 65 — 80° , $n_D^{25} 1,4662$. По литературным данным $n_D^{25} 1,4666$ [18].

Синтез и исследование полимеров. Синтезы ПААК выполняли в атмосфере сухого и очищенного от кислорода азота при температурах от -30 до 20° при различных концентрациях тетраамина ($0,07$ — $0,14 \text{ г/мл}$) и постоянной концентра-

ции диангидрида (0,1 г/мл). К раствору I добавляли в течение 30 мин. по каплям при энергичном перемешивании эквивалентное количество II, растворенное в том же растворителе, и через 10 мин. в течение 20 мин. вводили избыток диангидрида (также в виде раствора). Затем смесь выдерживали при перемешивании еще 15 мин., после чего полимер осаждали ацетоном, охлажденным до температуры, при которой выполнялся синтез, отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при 50°.

Приведенную вязкость растворов ПААК определяли в ДМФА при 20° и концентрации 0,05 г/мл.

Термогравиметрические испытания выполняли на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдэй.

Механические испытания пленок производили на приборе Поляни; удельную ударную вязкость образцов определяли на приборе типа «динстест».

Выводы

1. Изучено влияние соотношения диангидрида пиромеллитовой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, концентрации тетраамина и природы растворителя на молекулярный вес полиаминоамидокислот. Показано, что растворимые полиаминоамидокислоты с наибольшим молекулярным весом получаются при 5%-ном избытке диангидрида пиромеллитовой кислоты, температуре —20° и применении в качестве растворителей диметилформамида и диметилацетамида.

2. Получены прочные и эластичные пленки из полиаминоамидокислоты; показано, что разрывная прочность пленок значительно возрастает после термической циклодегидратации.

3. Показана возможность получения изделий из полибензоиленбензимидазолов методом прессования.

Московский химико-технологический институт

Поступила в редакцию

им. Д. И. Менделеева

25 III 1969

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
2. Chem. Eng., 72, 15, 32, 1965.
3. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977, 1965.
4. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
6. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 172, 1347, 1967.
7. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
8. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., B10, 574, 1968.
9. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., A10, 1561, 1968.
10. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., A9, 1936, 1967.
11. R. L. van Deuseen, J. Polymer Sci., B4, 211, 1966.
12. B. Sillion, Compt. rend., 262C, 471, 1966.
13. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137, 1968.
14. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
15. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
16. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Авт. свид. № 218898, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 30, 188.
17. J. R. Ruhoff, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 59, 401, 1937.
18. E. A. Prill, S. M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1233, 1933.

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON PROPERTIES OF POLYAMINOAMIDOACIDS

V. V. Korshak, Yu. E. Doroshenko, M. M. Teplyakov,
R. D. Fedorova, B. V. Volkov

Summary

Effects of the reaction temperature, the components ratio and concentration and solvent nature on molecular weight of the polyamidoacids obtained by polycondensation of 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylmethane with pyromellite acid dianhydride have been investigated.