

УДК 541.64 : 678.675

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

*С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский,
Г. В. Жданова, В. В. Коршак*

Исследования в области полииimidов относятся, главным образом, к ароматическим полииimidам [1]. Значительно менее подробно изучены закономерности синтеза и свойства алифатических полииimidов. Эти полииimidы получают, в основном, двумя методами: а) двухстадийной полициклизацией ангидридов тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов; б) полициклизацией в расплаве солей тетракарбоновых кислот и диаминов.

Ранее уже обращали внимание на ряд недостатков двухстадийного способа получения полииimidов, и на примере растворимых ароматических полииimidов был разработан новый способ их синтеза одностадийной высокотемпературной полициклизацией в растворе [2, 3]. Впоследствии этот метод был распространен на ароматические полииimidы различного химического строения — плавкие и неплавкие, растворимые и нерастворимые [4]. В связи с этим мы решили использовать указанный метод и для синтеза жирноароматических полииimidов. Помимо выяснения пригодности метода одностадийной высокотемпературной полициклизации для синтеза полииimidов на основе алифатических и жирноароматических диаминов в задачу данной работы входило изучение свойств таких полииimidов, тем более, что ряд из них получен впервые.

Результаты и их обсуждение

В качестве исходных веществ для синтеза жирноароматических полииimidов нами были использованы ангидриды следующих тетракарбоновых кислот: пиromеллитовой, 3,4,3',4'-difенил-, 3,4,3',4'-difенилоксид-, 3,4,3',4'-difенилсульфон- и 3',4',3'',4''-difенилфталидтетракарбоновых кислот и такие диамины, как 1,6-гексаметилендиамин, 1,8-октаметилендиамин, *m*- и *n*-ксилилендиамины.

Синтез полимеров проводили в среде нитробензола при концентрации исходных веществ 0,3—0,6 моль / л в течение 9 час. при 210°. Свойства полииimidов, полученных этим методом, представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе на основе алифатических и жирноароматических диаминов получают полииimidы достаточно высокого молекуллярного веса (η_{in}). При этом следует отметить, что полученные нами для сравнения полимеры 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида и гекса- и октаметилендиаминов двухстадийным методом по величине η_{in} значительно уступают идентичным полииimidам, синтезированным в одну стадию. Так, например, полииimid на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида и гексаметилендиамина имеет η_{in} в тетрахлорэтане (TXЭ) 1,92 дл / г, а тот же полииimid, полученный двухстадийным методом, име-

Свойства некоторых жирноароматических полиимидов

Полимер, №	Исходные вещества для получения полиимидов		η_{inh} 0,5%-ного раствора поли- мира в трикрезо- ле при 25° С дЛ/г	Т. раз- мягч., °C	Растворимость **						Структура
	ангидрид кислоты	диамин			тетра- хлоратан	хлоро- форм	трикре- зол	диметил- ацил- амид	серная кислота	нитро- бензол	
1	Пиромеллитовой	1,6-Гексаметилендиамин	—	360	н. р	н. р	н. р	н. р	наб	н. р	Кристаллическая
2	То же	1,8-Октацетилендиамин	—	330	н. р	н. р	н. р	н. р	наб	н. р	То же
3	3,4,3',4'-Дифенилтетра- карбоновой	1,8-Октацетилендиамин	0,48 ***	280	н. р	н. р	наб	н. р	р	н. р	»
4	То же	<i>m</i> -Ксилилендиамин	0,46	340	н. р	н. р	р	н. р	р	н. р	»
5	»	<i>n</i> -Ксилилендиамин	0,66 ***	375	н. р	н. р	н. р	н. р	р	н. р	»
6	3,4,3',4'-Дифенилсуль- фонететракарбоновой	1,6-Гексаметилендиамин	0,75	310	н. р	н. р	р	н. р	р	н. р	Не определяли
7	То же	1,8-Октацетилендиамин	0,64	270	н. р	н. р	р	н. р	р	н. р	То же
8	»	<i>m</i> -Ксилилендиамин	—	230	н. р	н. р	н. р	н. р	наб	н. р	Кристаллическая
9	»	<i>n</i> -Ксилилендиамин	—	340	н. р	н. р	н. р	н. р	наб	н. р	То же
10	3,4,3',4'-Дифенилоксид- тетракарбоновой	1,6-Гексаметилендиамин	2,28(1,92) ****	210	р	р	р	н. р	р	р	»
11	То же	1,8-Октацетилендиамин	1,08(1,02) ****	190	р	р	р	н. р	р	р	»
12	»	<i>m</i> -Ксилилендиамин	0,48 ***	195	н. р	н. р	н. р	н. р	р	р	Аморфная
13	»	<i>n</i> -Ксилилендиамин	0,44 ***	230	н. р	н. р	н. р	н. р	р	р	Кристаллическая
14	3',4',3'',4''-Дифенилфта- лидтетракарбоновой	1,6-Гексаметилендиамин	0,86	205	р	р	р	р	р	р	Аморфная
15	То же	1,8-Октацетилендиамин	0,64	195	р	р	р	р	р	р	То же
16	»	<i>m</i> -Ксилилендиамин	0,37	240	р	р	р	р	р	р	»
17	»	<i>n</i> -Ксилилендиамин	0,32	305	р	р	р	р	р	р	»

* За температуру размягчения принимали точку пересечения касательных к термомеханической кривой в области течения целимера (нагрузка 100 г, диаметр таблетки 4 мм).

** р — растворим, н. р. — нерастворим, наб — набухает.

*** η_{inh} определена в концентрированной серной кислоте.

**** η_{inh} определена в сим-тетрахлорэтане.

ет η_{in} в ТХЭ 0,34 дЛ/г. Низкое значение η_{in} этого алифатического полиимиды, полученного двухстадийным методом, полностью согласуется с литературными данными [5, 6].

Химическое строение полученных полиимидов подтверждают их ИК-спектры, в которых отсутствуют полосы поглощения (1550, 1670, 1700, 3380 см^{-1}), характерные для амидных и карбоксильных групп, и четко выражены полосы поглощения (750, 1380, 1730, 1780 см^{-1}), характерные для пятичленного имидного цикла (рис. 1).

Все синтезированные полимеры, за исключением аморфных полиимидов 3',4',3'',4''-тетракарбоксидифенилфталида (таблица, полимеры 14—17), согласно данным рентгеноструктурного анализа обладают кристаллической структурой со средней степенью упорядоченности.

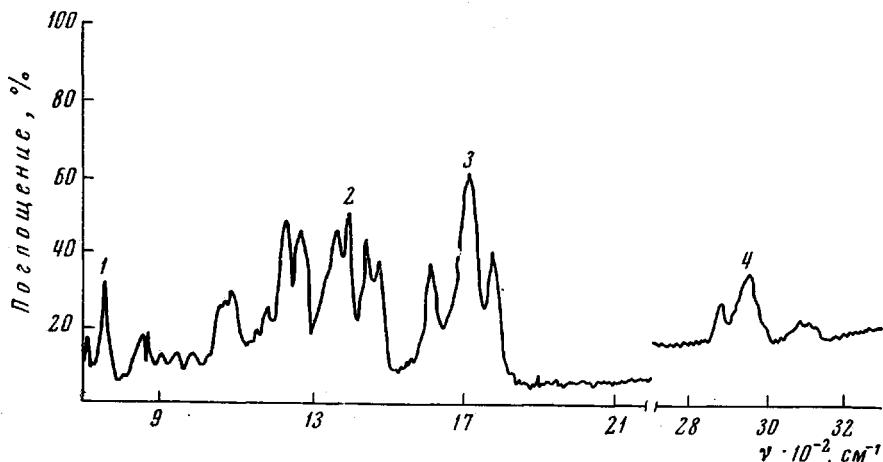
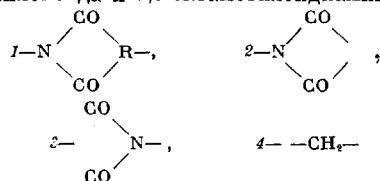


Рис. 1. ИК-спектр полиимida на основе ангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида и 1,8-октаметилендиамина:



Полипиромеллитимиды на основе алифатических диаминов (таблица, полимеры 1, 2) аналогично ароматическим полипиромеллитимидам имеют весьма высокие температуры размягчения (360 и 380° соответственно), не растворяются в известных органических растворителях и набухают в концентрированной серной кислоте.

Несколько лучшей растворимостью и более низкими температурами размягчения обладают полиимиды на основе диангидридов 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенила и 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилсульфона (таблица, полимеры 3—9). Большинство из этих полимеров растворяются в концентрированной серной кислоте и трикрезоле.

Введение в основную цепь полиимидов простых эфирных связей (таблица, полимеры 10—13), увеличивающих гибкость полимерной цепи, придает им лучшую растворимость. Помимо серной кислоты и трикрезола эти полимеры растворимы в *сим*-тетрахлорэтане, а некоторые (таблица, полимеры 10, 11) и в хлороформе, но по теплостойкости такие полимеры значительно уступают полиимидам, не содержащим эфирных связей в диангидридной компоненте.

Все перечисленные выше полиимиды на основе алифатических и жирноароматических диаминов нерастворимы в сильно полярных растворителях амидного типа (*N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид и др.),

которые растворяют ароматические полиииды с боковыми объемистыми группировками [2].

Введение в полимерную цепь алифатических полииидов фталидной группировки придает им растворимость в N,N-диметилацетамиде (но не в N,N-диметилформамиде) при сохранении растворимости в других растворителях. Помимо хорошей растворимости, эти полимеры обладают также достаточно высокой теплостойкостью (таблица, полимеры 14–17).

Как и следовало ожидать, полиииды на основе ксилилендиаминов имеют более высокую теплостойкость по сравнению с аналогичными полииидами на основе алифатических диаминов; причем, полиииды с *n*-ксилиленовыми группировками, имеющие более симметрично построенные полимерные цепи, обладают значительно более высокими температурами размягчения, чем полиииды на основе *m*-ксилилендиамина (таблица, полимеры 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16, 17).

Полученным жирноароматическим полииидам свойственна сравнительно высокая термостойкость. По данным термогравиметрического анализа (ТГА), на воздухе все полимеры, независимо от химического строения, начинают терять в весе лишь при 400° (рис. 2). Вместе с тем, большинство ароматических полииидов в аналогичных условиях начинают терять в весе при 450–500°. Таким образом, именно алифатические фрагменты являются тем слабым звеном в алифатических полииидах, которые ограничивают их термостойкость. На некоторых термогравиметрических кривых (рис. 2) различаются два участка: первый, связанный с разрушением алифатических группировок, второй — с разложением имидного цикла (при 500°).

Из полииидов на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилолоксида и октаметилендиамина и диангидрида 3',4',3'',4''-тетракарбоксидифенилфталида и гексаметилендиамина получены пленки (методом полива растворов полииидов в симм-тетрахлорэтане на стеклянную подложку) со следующими механическими характеристиками: прочность на разрыв 500 и 900 кГ/см², разрывное удлинение 65 и 5% соответственно.

Таким образом, введение боковых фталидных группировок, увеличивающих жесткость полимерной цепи, повышает прочность полииидной пленки на разрыв и понижает величину разрывного удлинения.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Диамины. 1,6-гексаметилендиамин и 1,8-октаметилендиамин очищали перегонкой в вакууме в присутствии KOH. Температуры плавления гексаметилендиамина и октаметилендиамина составляли 42 и 52° соответственно, что согласуется с литературными данными [7]. Для очистки *m*- и *n*-ксилилендиамины перегоняли в вакууме: *m*-ксилилендиамин при 145° / 15 мм, *n*-ксилилендиамин при 149° / 15 мм; их температуры кипения соответствовали литературным данным [8].

Диангидриды тетракарбоновых кислот. Для очистки пиromеллитовый ангидрид возгоняли в вакууме через силикагель при 225–240° / 1 мм. Возгонянный диангидрид имел т. пл. 286–287°, что соответствует литературным данным [9]. Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилолоксидтетракарбоновой кислоты очищали перекристаллизацией из

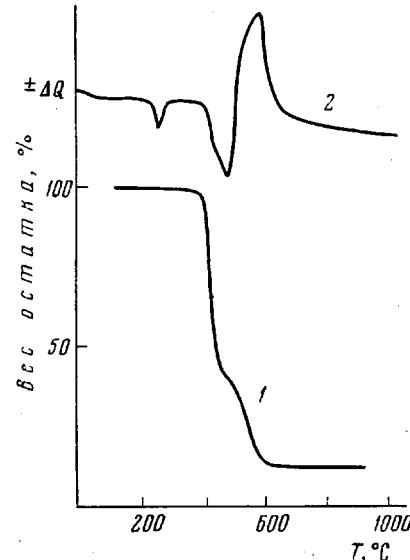


Рис. 2. Кривые ТГА (1) и ДТА (2) полииида на основе ангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилолоксида и 1,8-октаметилендиамина. Нагревание на воздухе со скоростью 4,5 град/мин

анизола; его т. пл. 228—229°, что согласуется с литературными данными [10]. Диангидрид 3',3'',4',4''-дифенилтетракарбоновой кислоты очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида; т. пл. 304,5—303,0° [11]. Диангидрид 3',3'',4',4''-дифенилсульфон-тетракарбоновой кислоты очищали перекристаллизацией из смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида; т. пл. 285,5—287,5°. Диангидрид 3',3'',4',4''-тетракарбокси-феналфталида перекристаллизовывали из анизола и возгоняли в вакууме при 240—250° / (2—5) · 10⁻³ мм; т. пл. 260,5—261,5° [12].

Синтез полимидов методом одностадийной высокотемпературной поликyclизации осуществляли в среде нитробензола в токе сухого аргона при 210° (в бане) и концентрации исходных веществ 0,3—0,6 моль/л. Продолжительность реакции составляла 9 час. Полимеры, растворимые в нитробензоле, выделяли осаждением из реакционной смеси ацетоном, метанолом или эфиром и экстрагировали в аппарате Сокслета. Порошки полиимидов, нерастворимые в нитробензоле, отделяли от нитробензола и экстрагировали ацетоном. Выход полимеров во всех случаях близок к количественному.

Выводы

1. Методом одностадийной высокотемпературной поликyclизации в растворе синтезирован ряд полиимидов на основе 1,6-гексаметилендиамина, 1,8-октаметилендиамина, *m*- и *n*-ксилилендиаминов и ангидридов следующих тетракарбоновых кислот: циромеллитовой, 3,4,3',4''-дифенил-, 3,4,3',4''-дифенилоксид-, 3,4,3',4''-дифенилсульфон- и 3',4',3'',4''-дифенил-фталидтетракарбоновых кислот.

2. Показано, что полиимиды на основе алифатических и жирноароматических диаминов обладают высокой тепло- и термостойкостью.

3. Установлено, что наличие простых эфирных и фталидных группировок в полиимидах на основе алифатических и жирноароматических диаминов приводит к значительному улучшению растворимости этих полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 215493, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 13, 80.
4. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
5. С. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
6. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Англ. пат. 898651, 1962.
7. Словарь органических соединений, под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бенбери, Изд-во иностр. лит., 1964.
8. К. Adam, Франц. пат. 1232358, 1960; Ztb. 49, 17927, 1962.
9. E. Clag, Ber., B75, 1330, 1942.
10. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Makromolek. chem., 108, 18, 1967.
11. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 259073, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 2, 32.

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FATTY-AROMATIC POLYIMIDES

S. V. Vinogradova, N. A. Churochkin, Ya. S. Vygodsky,
G. V. Zhdanova, V. V. Korshak

Summary

A number of polyimides were synthesized from aliphatic and fatty-aromatic diamines with aromatic dianhydrides by one stage high temperature polycyclization. It was shown that most of these polymers have high thermostability and heat resistance. They dissolve well in a number of organic solvents.