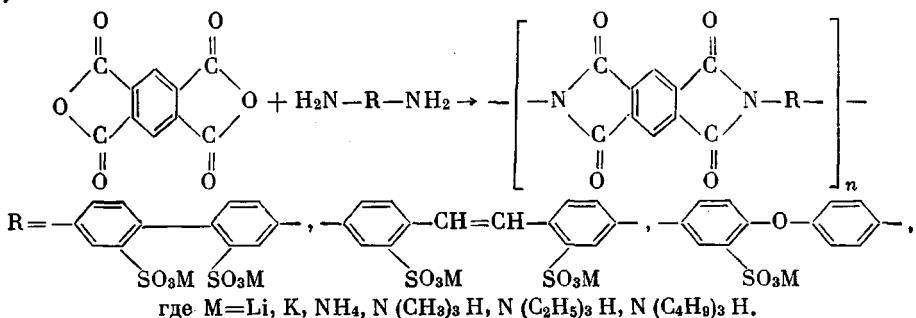


УДК 541.64:542.952/.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУЛЬФИРОВАННЫХ
ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ*И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, Т. Н. Калинкина,
А. Н. Праведников*

Синтезированные за последнее время гетероциклические полимеры (полибензимидазолы, полиимиды, полибензоксазолы и др.) в ряде случаев обладают высокой термической и химической стабильностью и хорошими физико-механическими свойствами. Поэтому представляет большой интерес изучение возможности получения на основе этих полимеров материалов, обладающих наряду с перечисленными выше некоторыми специфическими свойствами, например ионообменными, электронообменными и др. В настоящее время уже имеются сообщения о синтезе и термических превращениях гидроксил- или аминосодержащих полипиромеллитимидов [1, 2], а также о методах введения в полибензимидазолы функциональных сульфокислотных, карбоксильных или гидроксильных групп [3].

Цель настоящей работы — исследование принципиальной возможности модификации гетероциклических полимеров, в частности полипиромеллитимидов, путем использования исходных мономерных соединений, содержащих функциональные группы. В работе описан синтез сульфирированных полипиромеллитимидов методом двухстадийной поликонденсации пиромеллитового диангидрида (ПДА) с сульфирированными ароматическими диаминами



Выбор полиимидов в качестве объекта исследования определялся прежде всего высокими термическими и механическими свойствами этого класса полимеров, а также тем, что по сравнению с другими гетероциклическими полимерами полиимиды изучены наиболее подробно [4].

Экспериментальная часть

Исходные соединения. В качестве сульфирированных диаминов нами были использованы промышленные препараты бензидин-2,2'-дисульфокислота (БСК) и 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота (ССК), а также 4,4'-диаминодифенилоксид-2-сульфокислота (ДФОСК), синтез которой осуществлен в данной работе.

ДФОСК синтезировали сульфирированием 4,4'-динитродифенилоксида с последующим восстановлением сульфирированного продукта солянокислым оловом. К 45 мл 20%-ного олеума при 3–4° добавляли небольшими порциями 62,4 г 4,4'-динитродифенилового эфира, и смесь перемешивали в течение 10 час. при 4–6°. Затем реак-

ционную смесь выливали в 75 мл холодной воды и охлаждали до 2—3°. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, растворяли в 900 мл горячей воды и нейтрализовали гидроокисью бария до pH = 5. Смесь фильтровали в горячем состоянии и после охлаждения раствора выделяли 31 г (38%) желтых кристаллов 4,4'-динитродифенилоксид-2-сульфокислоты, которые перекристаллизовывали из воды с осветляющим активированным углем. В ИК-спектре полученного соединения присутствуют полосы при 1250 и 1030 см^{-1} , характерные для сульфогруппы.

К раствору 7,4 г двуххлористого олова в 80 мл концентрированной соляной кислоты добавляли 7,5 г 4,4'-динитродифенилоксид-2-сульфокислоты и смесь перемешивали.

Таблица 1

Гидролитическая стабильность литиевой соли фталанил-*n*-сульфокислоты

Гидролизующий агент	Температура, °C	Продолжительность обработки, часы	Отношение к гидролизующему агенту *
Вода 1 н. HCl	100	40	Не гидролизуется
	20	48	Частично гидролизуется
	100	5	Гидролизуется

* По данным ИК-спектров и элементарного анализа.

Таблица 2

Свойства сульфированных полипиромеллитимидов

Диамин	Набухание в воде *, %	Предел прочности при растяжении **, kG/cm^2	Относительное удлинение **, %
Литиевая соль ДФОСК	12	1200	5
Соль БСК с трибутиламином	4	1100	4
Литиевая соль ДФОСК + 2,5-ДАГ (33%)	10	1600	10

* Линейное набухание пленок размером 5×50 мм.

** В сухом состоянии.

вали при 80—90° в течение 3 час. После охлаждения отделяли 10,7 г осадка, который перекристаллизовывали из разбавленной соляной кислоты; получили 5 г гидрохлорида ДФОСК. Для получения аналитически чистого препарата гидрохлорид ДФОСК обрабатывали сероводородом с целью удаления оловосодержащих соединений.

Найдено, %: C 45,14; H 4,35; N 8,68; Cl 11,53. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{ClS}$. Вычислено, %: C 45,50; H 4,12; N 8,85; Cl 11,12.

Строение полученного соединения подтверждено данными ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования.

Соли сульфированных диаминов получали обработкой их водными растворами соответствующих оснований. Полученные соли очищали перекристаллизацией и сушили в вакууме. По данным ТГА соли образуют кристаллогидраты, содержащие от 1 до 4 молекул воды. Например, литиевая соль ССК содержит 4 молекулы H_2O , аммонийная БСК — 1 молекулу H_2O , калиевая соль БСК — 1,5 моля H_2O и т. д. Кристаллизационная вода выделяется из солей при 150—200°.

ПДА перекристаллизовывали из уксусного ангидрида и сублимировали в вакууме, т. пл. 286,5—287°.

Диметилацетамид (DMA) сушили P_2O_5 , перегоняли на ректификационной колонке и непосредственно перед использованием перегоняли над молекулярными ситами.

Фталевый ангидрид перекристаллизовывали из уксусного ангидрида, т. пл. 129–130°.

Литиевую соль сульфаниловой кислоты количественно получали обработкой сульфаниловой кислоты водным раствором гидроокиси лития.

Модельное соединение — литиевую соль фталанилсульфокислоты — синтезировали конденсацией 0,3 г литиевой соли сульфаниловой кислоты с 7,4 г фталевого ангидрида в 100 мл ДМА при 140–150° в течение 2 час. Избыток растворителя отгоняли в вакууме, выпавшие кристаллы отделяли, промывали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 7,5 г (45,7%).

Найдено, %: С 52,0; Н 3,80; N 4,49; Li 2,31. $C_{14}H_8LiNO_3S \cdot H_2O$. Вычислено, %: С 51,4; Н 3,06; N 4,28; Li 2,14.

В ИК-спектре модельного соединения присутствуют полосы поглощения сульфогруппы (1250 и 1030 cm^{-1}) и полосы, характерные для имидного цикла (1780, 1720, 1380 и 720 cm^{-1}).

Синтез сульфирированных полиимидов. К раствору 0,559 г Li-соли ДФОСК в 9 мл ДМА добавляли 0,427 г ПДА при комнатной температуре. После добавления эквимолекулярного количества ПДА раствор перемешивали в течение 30 мин., а затем добавляли дополнительно 1–2% ПДА.

Из реакционного раствора отливали растворимые в воде прочные, гибкие, светло-желтые пленки, которые превращали в полиимидные нагреванием в вакууме в течение 1 часа при 250° или обработкой кипящей смесью пиридин — бензол — уксусный ангидрид [5].

Подобным образом проводили поликонденсацию и других солей сульфирированных диаминов в ПДА, а также сополиконденсацию литиевой соли ДФОСК и 2,5-ДАГ* с ПДА.

Образование имидного цикла и сохранение сульфогрупп в процессе циклизации контролировали с помощью ИК-спектроскопии.

Для перевода сульфирированных полиимидов из солевой формы в Н-форму пленки выдерживали в течение нескольких суток в соляной кислоте, затем промывали дистilledированной водой и сушили.

Термостойкость полученных полимеров и модельного соединения оценивали по данным ТГА, а гидролитическую стабильность модельного соединения — по данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали на спектрометре типа UR-10.

Результаты и их обсуждение

Известно, что ароматические аминосульфокислоты образуют внутренние соли, в которых аминогруппа нейтрализована остатком сульфокислоты. Поэтому, например, сульфаниловая кислота не образует солей с мине-

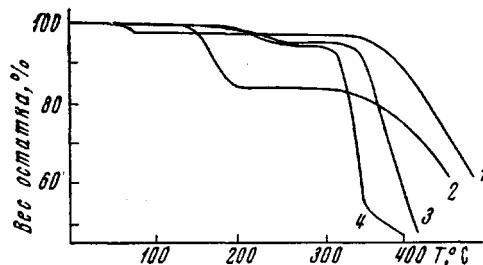


Рис. 1

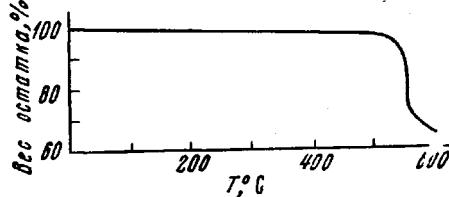


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ТГА солей сульфирированных диаминов на воздухе. Скорость нагревания 6 град/мин:

1 — K-соль BSK, 2 — литиевая соль CSC; 3 — K-соль CSC, 4 — NH₄-соль BSK

Рис. 2. Кривая ТГА литиевой соли фталанил-*p*-сульфокислоты в атмосфере аргона. Скорость нагревания 6 град/мин

ральными кислотами и не ацилируется. Однако сульфокислотная группа в аминосульфокислоте легко может быть нейтрализована щелочами, и в этом случае аминогруппа ведет себя обычным образом. Так, по данным

* 2,5-Бис-(*n*-аминофенил)гидрохинон; синтез этого соединения описан в работе [6].

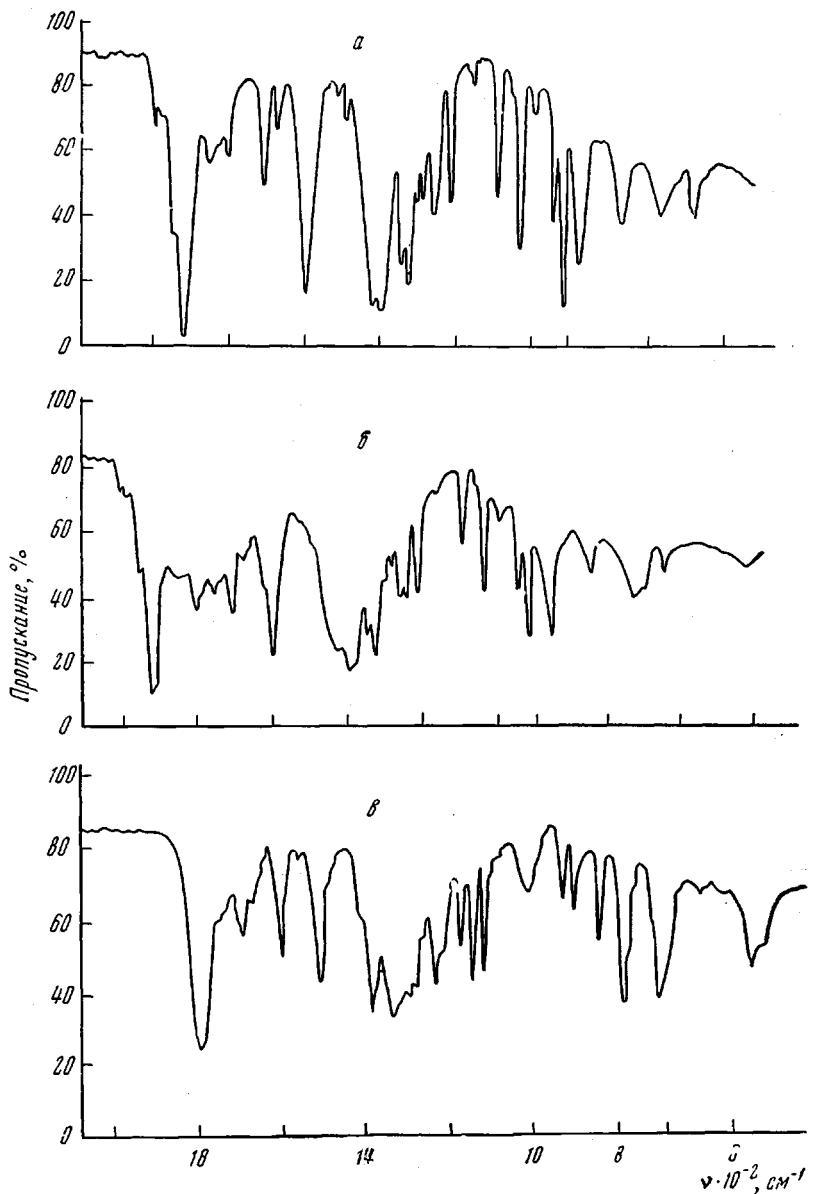


Рис. 3. ИК-спектры:

а — литиевая соль фталанил-*n*-сульфокислоты; *б*, *в* — то же, после обработки кипящей водой в течение 40 час. и 1 н. соляной кислотой при комнатной температуре в течение 48 час. соответственно

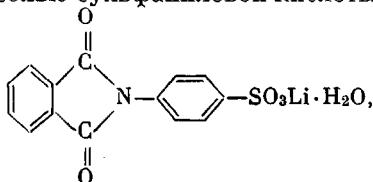
[7], присутствие в ароматических аминах заместителя SO_3^- практически не влияет на основность аминогруппы. Исходя из этих соображений, было очевидно, что для поликонденсации с ПДА необходимо использовать соли сульфированных диаминов. С этой целью были синтезированы соли БСК, ССК и ДФОСК с различными катионами, изучены их свойства и взаимодействие с ПДА.

Было обнаружено, что растворимость солей изученных сульфированных диаминов в растворителях, используемых для поликонденсации (DMA, диметилсульфоксид (ДМСО) и др.), в значительной степени зависит от природы катиона. Так, в случае БСК в DMA растворялась лишь соль с трибутиламином, соли же с другими катионами (Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ ,

$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}^+$) растворялись только в ДМСО. Аналогично ведут себя соли ССК. Напротив, соли ДФОСК были растворимы во всех растворителях, применяемых для поликонденсации.

Исследование методом ТГА термического поведения солей сульфированных диаминов (рис. 1) показало, что все использованные нами соли содержат кристаллизационную воду, которую они теряют при 150—200°. Литиевые и калиевые соли устойчивы при дальнейшем нагревании вплоть до 300°, тогда как аммонийные соли претерпевают существенные изменения около 200°. Полученные нами данные показывают, что при этом, по-видимому, происходит разложение соли с выделением амиака, а не образование сульфонамида. Так, ИК-спектр аммонийной соли ССК, прогретой в вакууме при 200°, не содержит полос поглощения сульфонамильной группы и отличается от спектра исходной диаминсульфокислоты лишь наличием полос поглощения при 1430 и 3200 cm^{-1} , характерных для NH_4^+ . Содержание азота в образце после нагревания составляло 8,07 вместо 13,85 и 15,20%, рассчитанных для аммонийной соли ССК и сульфонамида соответственно. Таким образом, на основании данных ТГА можно было ожидать, что сульфогруппа окажется стабильной в условиях термической циклизации полиамиокислот.

Изучение свойств модельного соединения, полученного конденсацией фталевого ангидрида с литиевой солью сульфаниловой кислоты



показало, что это соединение в инертной атмосфере устойчиво вплоть до 500° (рис. 2). Для вычисления гидролитической стабильности модельного соединения его обрабатывали водой или 1 н. соляной кислотой при различных температурах. Затем раствор упаривали и исследовали ИК-спектр и элементарный состав остатка. Из табл. 1 и рис. 3 видно, что гидролиз наблюдается лишь при обработке модельного соединения соляной кислотой.

При исследовании двухстадийной поликонденсации ПДА с сульфированными диаминами было обнаружено, что соли БСК, ССК и ДФОСК вступают в реакцию с ПДА в тех же условиях, что и несульфированные ароматические диамины и образуют полиамиокислоты достаточно высокого молекулярного веса *. При введении порошкообразного ПДА в раствор соли диаминосульфокислоты наблюдалось окрашивание раствора в желтый цвет и повышение вязкости раствора, которая достигала максимального значения после введения стехиометрического количества или 1%-ного избытка ПДА (рис. 4). Из растворов полиамиокислот на основе литиевой соли ДФОСК и соли БСК с трибутиламином были получены светло-желтые, прочные гибкие пленки. Пленки на основе ССК, полученные из раствора в ДМСО, были очень хрупки, поэтому дальнейшую работу с этой диаминосульфокислотой не проводили.

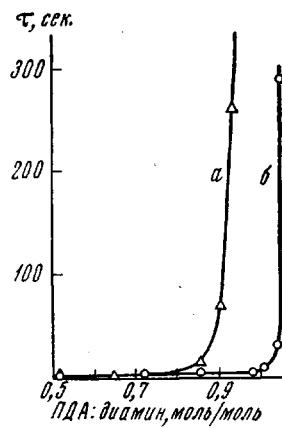


Рис. 4. Зависимость вязкости реакционных растворов от соотношения ПДА и солей диаминосульфокислот:
а — литиевая соль ДФОСК,
б — соль БСК с трибутиламином, τ — время истечения раствора, сек.

* Предварительными опытами показано, что природа катиона не оказывает заметного влияния на поликонденсацию, поэтому в дальнейшем выбор катиона определялся растворимостью соли в реакционной среде.

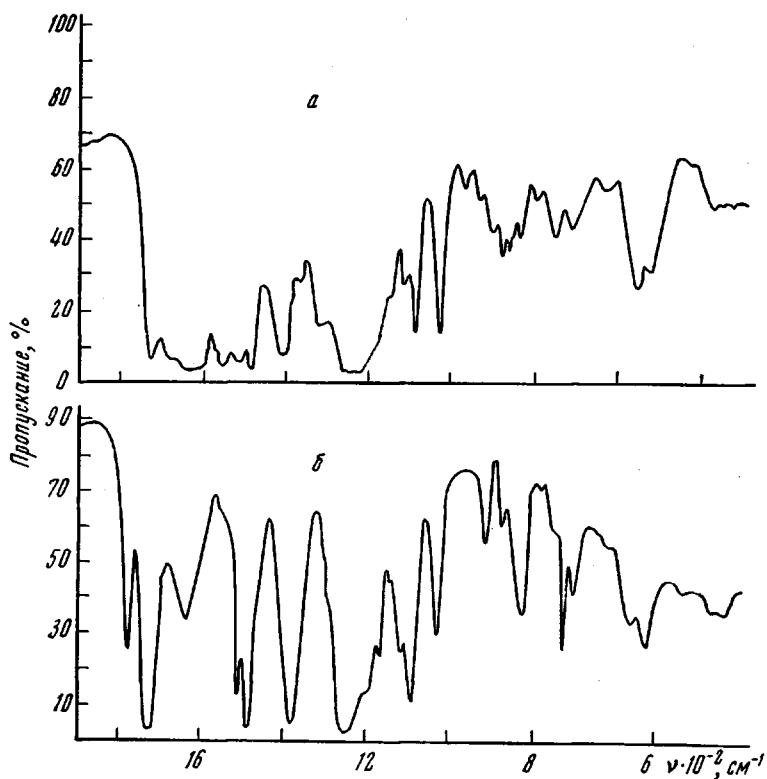


Рис. 5. ИК-спектры пленок полиамидокислоты (а) и полииамида (б) на основе ПДА и литиевой соли ДФОСК

Полиамидная структура пленок подтверждается ИК-спектроскопически (рис. 5, а). Полиамидокислотные пленки были растворимы в воде, однако после циклизации они лишь ограниченно набухали в воде. С целью регулирования степени набухания пленок в воде и повышения их механической прочности были синтезированы смешанные полимеры, у которых часть сульфированного диамина заменили несульфированными (4,4'-дiaminodifenilokсид или 2,5-ДАГ). Циклизация промежуточных полиамидокислот также протекает в условиях, аналогичных условиям циклизации несульфированных полиамидокислот. Так, по данным ИК-спектроскопии,

нагревание пленки полиамидокислоты на основе литиевой соли ДФОСК и ПДА в течение 1 часа при 250° приводит к практически полному превращению ее в полипиромеллитимид (рис. 5, б). К подобным результатам приводят и химическая циклизация.

В табл. 2 приведены некоторые свойства сульфированных полипиромеллитимидов (в солевой форме). Видно, что сульфированные полииамидные пленки обладают достаточно высокой механической прочностью в сухом состоянии и набухают в воде.

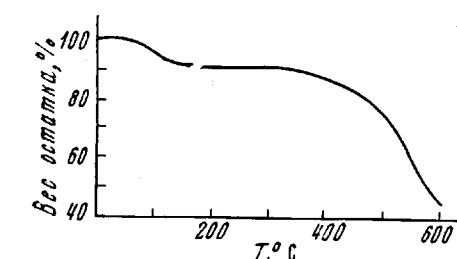


Рис. 6. Кривая ТГА полипиромеллитимида на основе ПДА и литиевой соли ДФОСК. Нагревание на воздухе со скоростью 6 град/мин

При введении в полимер гидрохинонных звеньев прочность пленок значительно возрастает. Однако при переводе пленок из солевой в кислотную форму обработкой 1 н. соляной кислотой прочность их резко падает, что в

ряде случаев затруднило измерение их электропроводности. Природа столь резкого понижения прочности остается невыясненной. Наиболее удовлетворительными механическими свойствами в мокром состоянии обладали пленки из сополимера на основе литиевой соли ДФОСК и 2,5-ДАГ (33%). Удельное электрическое сопротивление такой пленки составляло 20 ом·см, а ее ионообменная емкость, измеренная титрованием, была равна 1,15 мг-экв/г (рассчитанное значение 1,43 мг-экв/г).

Термическая стабильность сульфированных полипиромеллитимидов на воздухе довольно высока. Так, по данным ТГА потеря в весе полипиромеллитимида на основе литиевой соли ДФОСК наблюдается лишь выше 300° (рис. 6) *.

Выводы

1. Показано, что сульфированные ароматические диамины (в виде солей) могут быть использованы для синтеза полипиромеллитимидов методом двухстадийной поликонденсации в условиях, аналогичных условиям синтеза несультонированных полиимидов.

2. Синтезированы отдельные представители сульфированных полипиромеллитимидов и изучены некоторые их свойства.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 873, 1967.
2. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 2800, 1971.
3. F. D. Trischler, H. H. Levine, J. Appl. Polymer Sci., 13, 101, 1969.
4. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
5. Анал. пат. 903271, 1960.
6. Э. Н. Телешов, И. В. Васильева, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А14, 150, 1972.
7. Дж. Кларк, Д. Д. Перрен, Успехи химии, 36, 288, 1967.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SULFONATED POLYPYROMELLITIMIDES

I. V. Vasil'yeva, E. N. Teleshov, T. N. Kalinkina,
A. N. Pravednikov

Summary

The film-forming polypyromellitimides containing sulfo groups in the chain have been synthesized by two stage polycondensation of pyromellitic dianhydride with sulfonated diamines. It is shown that polycondensation occurs under the conditions similar to those of the synthesis of nonsulfonated polypyromellitimides. Some properties of the polymers obtained have been studied.

* Потери в весе при температуре около 100° обусловлены, по-видимому, удалением влаги из образца.